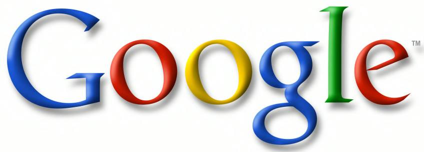
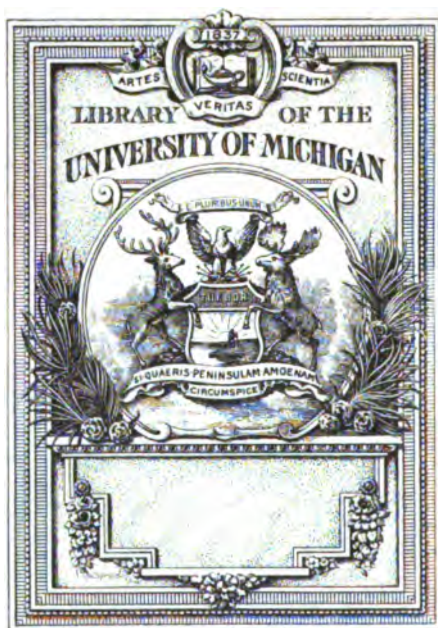



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Che

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1875.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1877.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

K. Birnbaum, C. Boettinger, C. Hell, H. Klinger,
A. Laubenheimer, E. Ludwig, A. Michaelis,
A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, Zd. H. Skraup,
K. Zöppritz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1875.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1877.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden :

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Michaelis;

die organische Chemie von Dr. Fittica (Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe), Prof. Laubenheimer (aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate), Dr. Klinger (Phenole und aromatische Alkohole), Dr. Salkowski (Aldehyde, Ketone, Chinone; Säuren), Dr. Boettinger (organische Stickstoff- und Phos-

phorverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlehydrate), Prof. Ludwig (Eiweiſskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Fittica (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Prof. Hell;

die technische Chemie von Prof. Birnbaum;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen:

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate:

Campher:

Chinone:

Säuren der Fettreihe:

Aromatische Säuren:

Sulfosäuren der Fettreihe:

Aromatische Sulfosäuren:

Amine der Fettreihe:

Aromatische Amine:

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Alkaloïde:

Thierchemie:

Gährung und Fermente:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze:

Explosive Körper, Zündmassen:

Mörtel, Thonwaaren, Glas:

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Heizung und Beleuchtung:

Harze, Lacke, Firnisse:

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei:

Photographie:

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Chemist bedeutet : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Deutsch. ch. Ges. Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — New-haven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet : Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte*:

Aluminium	Al=27·4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79
Baryum	Ba=137	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=9·2 [1]	Kupfer	Cu=63·4	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=92·5	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87·6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Calcium	Ca=40	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cerium	Ce=92	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35·5	Niobium	Nb=94 [3]	Uran	U=240
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=200	Vanadium	V=51·3 [4]
Didym	Di=95	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	Er=113·7	Platin	Pt=198	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=59·7
Gold	Au=196	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Ilmenium	Il=105	Rubidium	Rb=85·4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113·4 [2]	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

[1]) Beryllerde = BeO. — [2]) Indiumoxyd = In_2O_3. — [3]) Niobiumchlorid = $NbCl_5$. — [4]) Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Die **abgekürzten Bezeichnungen der Maafse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden". (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung großer Buchstaben.)

Längenmaafse :

Kilometer	km
Dekameter	dkm
Meter	m
Decimeter	dcm
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

Flächenmaafse :

Hektar	ha
Quadratdekameter oder Ar	a
Quadratmeter	qm
Quadratdecimeter	qdcm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

Körpermaafse :

Kubikmeter	cbm
Hektoliter	hl
Kubikdecimeter oder *Liter*	l
Kubikcentimeter	cbcm
Kubikmillimeter	cbmm.

Gewichte :

Kilogramm	kg
Dekagramm	dkg
Gramm	g
Decigramm	dcg
Centigramm	cg
Milligramm	mg.

Sonstige Maafseinheiten :

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit . . .	cal
Procent	Proc.
Promille	Prom.

28

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

L. Sohncke (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die unbegrenzten regelmäſsigen Punktsysteme als Grundlage einer Theorie der *Krystallstructur*.

N. St. Maskelyne (2) hat eine Reihe von Vorlesungen über die *Morphologie der Krystalle* vor der Chemical Society gehalten.

Lecoq de Boisbaudran (3) beobachtete an einem oktaëdrischen *Thonerde-Ammoniak-Alaunkrystall* mit kleinen kubischen Flächen nach längerem Verweilen in einer leicht übersättigten basischen Lösung des nämlichen Salzes bei einer Gewichtszunahme um etwa $^1/_8$ eine beträchtliche Ausdehnung der kubischen Flächen während sich der Abstand der Mittelpunkte derselben nicht geändert hatte. Derselbe schlieſst hieraus, daſs nur auf den Oktaëderflächen eine Ablagerung stattgefunden habe und also die Flüssigkeit in Bezug auf diese, aber nicht in Bezug auf die Würfelflächen übersättigt gewesen sei. Das Wachsthum der Krystalle in ihren Mutterlaugen an

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 337 bis 390. — (2) Chem. News 31, 3, 13, 24, 63, 101, 111, 121, 158, 200, 232. — (3) Compt. rend. 80, 1007.

ihren Bruchfällen erklärt Er ebenfalls durch die gröfsere Beständigkeit der Bruchflächen, wodurch an ihnen eine leichtere Assimilation stattfinde. Jeder Krystall nehme diejenige Gestalt an, für welche die Zustandsänderungen erleidende Substanzmenge ein Minimum sei. Eine in Bezug auf die intacten Krystallflächen genau gesättigte Lösung sei übersättigt in Bezug auf die Bruchflächen und könne der Krystall sich also wiederherstellen ohne jegliche Ablagerung auf den intacten Flächen, und zwar sogar in einer ein wenig verdünnteren Lösung. — L. Pfaundler (1) führt die von Lecoq de Boisbaudran beobachtete ungleiche Löslichkeit verschiedener Krystallflächen auf die Anschauungen zurück, die Er (2) bezüglich der Regelation des Eises dargelegt hat. Hiernach kann wegen der Ungleichheit der Bewegungszustände der Moleküle an verschiedenen Stellen der Krystalloberfläche die mittlere Wirkung der Molekularstöfse an manchen Stellen überwiegend günstig für Ablösungen, an anderen Stellen überwiegend günstig für's Anhaften ausfallen. — Lecoq de Boisbaudran (3) versucht nachzuweisen, dafs Pfaundler's Theorie mit Seinen Beobachtungen nicht vereinbar sei.

H. Baumhauer (4) hat bei Fortsetzung Seiner (5) Versuche über *Aetzfiguren* nachgewiesen, dafs die am *Kaliglimmer* durch Behandlung mit einem heifsen Gemische von feingepulvertem Flufsspath und Schwefelsäure erzeugten Aetzeindrücke in nächster Beziehung zu den Symmetrieverhältnissen der Krystalle stehen, indem die Aetzfiguren des Kaliglimmers nur durch den monoklinen Habitus desselben erklärt werden können. Dieselben sind nur nach rechts und links, nicht aber nach vorn und hinten symmetrisch gestaltet, was auf der Basis eines rein rhombischen Krystalles unmöglich wäre. Derselbe (6) hat auch den *Magnesiaglimmer*, welcher als dem rhomboëdrischen Krystall-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 61; Bull. soc. chim. [2] **23**, 491. — (2) Jahresber. f. 1869, 59. — (3) Compt. rend. **80**, 1450; Bull. soc. chim. [2] **23**, 542. — (4) Münch. Acad. Ber. 1874, 245. — (5) Jahresber. f. 1874, 6; f. 1872, 2; f. 1871, 2; f. 1870, 6. — (6) Münch. Acad. Ber. 1875, 99.

system angehörig betrachtet wird, hinsichtlich seiner Aetzeindrücke untersucht. Die Glimmerblättchen wurden mit heifser concentrirter Schwefelsäure ganz kurze Zeit behandelt und hierauf durch wiederholtes Auslaugen mit Wasser vollständig von hartnäckig anhaftender Säure befreit. Unter dem Mikroskop fand sich ein Magnesiaglimmer von Sibirien mit zahlreichen kleinen, scharf ausgebildeten drei- und gleichseitigen Vertiefungen bedeckt. Dieselben entsprechen einem Rhomboëderscheiteleck, sind zuweilen durch eine kleine Fläche parallel der Basis abgestumpft und erscheinen auf den beiden Seiten des Objectes ihrer krystallographischen Natur entsprechend um 60° gegen einander verdreht. Wendet man als Aetzmittel ein heifses Gemisch von feingepulvertem Flufsspath und Schwefelsäure an, so zeigen die demselben kurze Zeit ausgesetzten Glimmerblättchen aufser den erwähnten dreiseitigen auch sechsseitige Vertiefungen, welche in ihrer vollkommensten Ausbildung ein reguläres Sechseck darstellen. Dafs sie aus den dreiseitigen Vertiefungen durch weitere Aetzung hervorgehen, erkennt man daran, dafs zwischen den dreiseitigen und den regulär-sechsseitigen Eindrücken alle Uebergänge zu beobachten sind. Dabei entstehen aus je einer Seite der dreiseitigen zwei Seiten der sechsseitigen Vertiefungen, welche letzteren auch stets parallel der Basis abgestumpft erscheinen. Die Aetzeindrücke des Magnesiaglimmers liefern eine deutliche Bestätigung der rhomboëdrischen Natur dieses Minerals. Auch der *Epidot* wurde auf seine Aetzfiguren geprüft. Derselbe schien wegen der gewendet zwei- und eingliedrigen Natur seiner Krystalle von besonderem Interesse zu sein und wurde denn auch gefunden, dafs die Beschaffenheit seiner Aetzeindrücke, welche, wie beim Kaliglimmer, durch kurze Behandlung mit einem heifsen Gemische von Flufsspathpulver und Schwefelsäure hervorgerufen wurden, im innigsten Zusammenhange mit jener krystallographischen Eigenthümlichkeit steht.

J. Dogiel(1) hat den Formenreichthum und die auffallende

(1) N. Petersb. Acad. Bull. [illegible], 387.

Aehnlichkeit der zusammengesetzten Gestalten des *Jodoforms* mit den *Schnee*krystallen durch zahlreiche nach der Natur mit Hilfe einer Hartnack'schen camera lucida gezeichnete Figuren veranschaulicht.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

P. Groth (1) fand im Mittel von drei Versuchsreihen durch Messung der Schallgeschwindigkeiten als Verhältniſs des *Elasticitätscoëfficienten des Steinsalzes* normal zur Dodekaëderfläche zu demjenigen in der Normalen zur Würfelfläche = 1 : 1·19. W. Voigt (2) hatte durch Untersuchung der elastischen Biegung gefunden 1 : 1·22. Sonach verhalten sich die regulären Krystalle nicht wie unkrystallinische Medien, sondern der Elasticitätscoëfficient und somit die Schallgeschwindigkeit ist eine Function der Richtung und ganz allgemein jede geometrische Symmetrieebene eines Krystalls zugleich eine physikalische Symmetrieebene. Da nun eine aus Quarz geschliffene Kugel immer noch krystallisirter Quarz ist, so würde eine theoretisch richtige Definition eines Krystalls lauten : Ein *Krystall* ist ein homogener fester Körper, dessen Elasticität sich mit der Richtung ändert.

F. Kohlrausch (3) war durch Untersuchungen über die als *elastische Nachwirkung* bezeichnete langsame Gestaltsänderung elastischer Körper an gedrillten Glasfäden, Messing- und Silberdrähten zu dem empirischen Gesetz gelangt : Die Geschwindigkeit, mit welcher die elastische Nachwirkung einen Körper der durch neue Kräfte geänderten Gleichgewichtsgestalt annähert, ist proportional dem augenblicklichen Abstande von der schlieſslichen Gestalt und umgekehrt proportional einer

(1) Berl. Acad. Ber. 1875, 544. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 1 bis 53 u. 177 bis 214. — (3) Pogg. Ann. 119, 337 ; 128, 1, 207, 399.

Potenz der Zeit, gerechnet von dem Beginn der Wirksamkeit der neuen Kräfte. Derselbe (1) hat dieses Gesetz durch fortgesetzte Beobachtungen an Silberdrähten, Kautschukfäden, einem Hartkautschukstab weiter bestätigt gefunden. Mit sinkender Temperatur nahm in der früher für das Silber gefundenen Weise die Gröfse der Nachwirkung bei der Biegung des Hartkautschukstabes bedeutend ab; der Verlauf aber blieb nahe derselbe. Bei der successiven Anwendung entgegengesetzter Formänderungen auf einen Kautschukfaden wurde das gleichzeitige Bestehen mehrerer Nachwirkungen in einem und demselben Körper beobachtet. Diese freiwillige Umkehr der in einer Richtung stattfindenden Gestaltsänderung in die entgegengesetzte Richtung beweist, dafs mit einer und derselben äufseren Gestalt verschiedene Anordnungen der Moleküle verbunden sein können und dafs es Kräfte der Elasticität im Inneren eines Körpers giebt, welche seine Gestalt temporär von der Gleichgewichtslage weiter entfernen können. Die elastische Nachwirkung könne unmöglich durch die gewöhnliche Reibung ganz erklärt werden, wie diefs O. E. Meyer (2) versucht hat, gegen Dessen Theorie auch L. Boltzmann (3) und H. Streintz (4) Einwendungen gebracht haben. Kohlrausch (5) macht ferner Bemerkungen zu Neesen's (6) Beobachtungen über die elastische Nachwirkung.

Fr. Pfaff (7) hat Sich durch Versuche über die *Plasticität des Eises* überzeugt, dafs auch der geringste Druck schon hinreicht, um Eistheilchen zu verschieben, wenn er anhaltend wirkt und die Temperatur des Eises und der Umgebung nahe dem Schmelzpunkte ist.

Nach Versuchen von J. Stefan (8) über die *scheinbare Adhäsion* handelt es sich bei der Erscheinung, dafs zwei auf einander gelegte ebene Platten nur unter Aufwand einer Kraft

(1) Göttinger Nachrichten 1875, 3. Febr. — (2) Jahresber. f. 1874, 45. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), 1874, **70**, 275 bis 300. — (4) Pogg. Ann. 1874, **153**, 404. — (5) Pogg. Ann. **155**, 579. — (6) Berl. Acad. Ber. 1874, 142. — (7) Pogg. Ann. **155**, 169. — (8) Pogg. Ann. **154**, 316 bis 318.

von einander wieder getrennt werden können, nicht um ein statisches, sondern um ein dynamisches Problem. Die Trennung der beiden Platten kann durch jede beliebige Kraft bewerkstelligt werden, nur ist die Zeit, in welcher der Abstand der Platten um eine meſsbare Gröſse verändert wird, um so gröſser, je kleiner diese Kraft ist.

W. C. Wittwer (1) kommt bezüglich der Dichtigkeitsverhältnisse des *intermolekularen Aethers* zu folgenden Schlüssen: 1. In den wägbaren Körpern ist die Aetherdichtigkeit kleiner als im allgemeinen Weltraum (2). 2. In den positiven hexagonalen Krystallen erreicht die Aetherdichtigkeit in der Richtung der Hauptaxe einen kleinsten, senkrecht darauf einen gröſsten Werth. Für die negativen Krystalle findet das Entgegengesetzte statt.

A. W. Hofmann (3) hat vor der Chemical Society einen Vortrag gehalten über Liebig's Lebensarbeit in Experimentalchemie und *theoretischer Chemie* mit Berücksichtigung Seines Einflusses auf die Entwicklung verwandter Wissenschaften und nützlicher Künste.

Ed. von Gerichten (4) behandelt in einer Habilitationsschrift die Theorie der Säuren- und Salzbildung und die elektrochemische Theorie. In der von Ihm gegebenen Auffassung sei der *Elektrochemismus* als hauptsächlicher Factor bei der Betrachtung chemischer Verbindungen zu berücksichtigen und die Annahme einer *absolut constanten Sättigungscapacität der Grundstoffe* unabweisbar. Dann folge aber die Nothwendigkeit der dualistischen Auffassung auch der complicirtesten Moleküle im Sinne ihrer Zersetzung durch Wärme und den galvanischen Strom.

F. W. Clarke (5) stellt unter dem Titel „*Chemie dreier Dimensionen*“ einige Betrachtungen über Elemente, Atome, Werthigkeit und Structur der Moleküle an.

(1) Zeitschr. f. Math. u. Phys. **20**, 1. — (2) Das gleiche Resultat hat auch Chr. Wiener, die Grundzüge der Weltordnung 1869, I. die Atomenlehre S. 44 entwickelt. — (3) Chem. Soc. J. [2] **13**, 1065 bis 1140. — (4) Erlangen 1875, 1 bis 206. — (5) Am. Chemist **6**, 81.

J. A. Groshans (1) hat Seine Betrachtungen über die *Natur der Elemente* in einer besonderen Schrift niedergelegt (2).

Casp. Simmen (3) hat eine „Untersuchung über die Constitution der chemischen *Elemente* und deren Verbindungen bei Annahme regelmäfsiger Lagerungen im Raume“ veröffentlicht.

J. A. R. Newlands (4) bespricht Beziehungen zwischen den in ihrer natürlichen Reihenfolge angeordneten *Atomgewichten der Elemente*. Derselbe betont die Priorität Seiner (5) diefsbezüglichen Leistungen gegenüber denjenigen von Mendelejeff (6) und von Lothar Meyer (7). — C. T. Blanshard (8) macht dazu einige Bemerkungen bezüglich der Stellung und des Charakters von Quecksilber und Kupfer.

M. D. C. Hodges (9) betrachtet die arithmetischen Beziehungen zwischen den *Atomgewichten* der Elemente.

E. Sasse (10) hat einen Aufsatz über die ellipsoïdischen *Schraubenbahnen der Atome* und die Auferstehung der Alchymie veröffentlicht.

R. S. Tjaden Modderman (11) theilt in schwedischer Sprache Bedenken gegen die *Valenz*-Lehre mit.

V. Meyer und M. Lecco (12) haben durch Ausführung Ihrer (13) Versuche bewiesen, dafs die Salze (14)

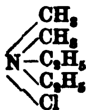


$$N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases} + C_2H_5Cl \quad \text{und} \quad N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{cases} + CH_3Cl$$

identisch sind. Die Auffassung derselben als Molekularverbindungen, von denen die eine 1 Mol. Methylchlorid, die andere

(1) De la nature des éléments de la chimie, Harlem, Leipzig 1875, S. 1 bis 109. — (2) Jahresber. f. 1872, 6; f. 1873, 10; f. 1874, 9. — (3) Basel, 1876. — (4) Chem. News **32**, 21, 192. — (5) Jahresber. f. 1864, 16; f. 1865, 17; f. 1872, 7. — (6) Jahresber. f. 1869, 9. — (7) Jahresber. f. 1870, 9. — (8) Chem. News **32**, 151. — (9) Sill. Am. J. [3] **10**, 277. — (10) Dingl. pol. J. **216**, 181. — (11) Maandblad vor Natuurwetenschappen, Irg. 5, Nr. 2, S. 1 bis 35 u. Nr. 8, S. 133 bis 147. — (12) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 233, 936. — (13) Jahresber. f. 1874, 10. — (14) Siehe diesen Bericht bei „Amine“.

1 Mol. Aethylchlorid enthalte, sei daher nicht zulässig, beide müſsten daher durch die nämliche Structurformel



ausgedrückt werden. Hiernach folge eine analoge Constitution für alle Ammoniumchloride und für das einfachste derselben, den Salmiak, die Constitution



also die *Fünfwerthigkeit des Stickstoffs.* — W. Lossen (1) hatte ähnliche Versuche unternommen und hebt gegen die vorerwähnten Schluſsfolgerungen die Möglichkeit hervor, daſs die eine der Verbindungen nicht direct durch Vereinigung der angewandten Nitrilbase und des angewandten Jodürs entstehe, daſs vielmehr eine doppelte Umsetzung vorausgehe und z. B. Dimethyläthylamin sich mit Methyljodid zunächst umsetze in Trimethylamin und Aethyljodid, so daſs die nachfolgende Bildung des Ammoniumjodürs aus den nämlichen Körpern wie bei ursprünglicher Anwendung von Trimethylamin und Aethyljodid folgte. Analoge Umsetzungen seien bei Sulfinverbindungen mehrfach beobachtet : Benzylsulfid verbindet sich nicht direct mit Methyljodid zu Dibenzylmethylsulfinjodid, sondern zuerst erfolgt Umsetzung in Benzyljodid und Methylsulfid, dann erst Sulfinbildung (2); Aethylamylsulfid setzt sich mit Methyljodid zu Methylsulfid, Aethyljodid und Amyljodid um (3); Aethylenbromid und Aethylsulfid geben Aethylensulfid und Aethylbromid (4). Auch A. W. Hofmann's Beobachtungen an Stickstoffbasen enthalten manches, was dafür spreche, daſs bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 47. — (2) Schöller, Jahresber. f. 1874, 458. — (3) Saytzeff, Jahresber. f. 1867, 541. — (4) Dehn, Jahresber. f. 1869, 358.

diesen ein ähnlicher Austausch der Alkoholradikale stattfinden könne. — Meyer und Lecco (1) haben zur Entscheidung der Möglichkeit eines solchen Platzwechsels Tetramethylammoniumjodid mit Aethyljodid, Tetraäthylammoniumjodid mit Methyljodid und Tetraäthylammoniumjodid mit Methylalkohol erhitzt und in keinem Falle eine Umsetzung gefunden, wonach eine etwaige Umlagerung bei Ihren Versuchen wenig wahrscheinlich sei.

E. Cayley (2) hat in einer Betrachtung über die analytischen Figuren, welche in der Mathematik Bäume genannt werden, und ihre Anwendung auf die *Theorie chemischer Verbindungen* die für die einzelnen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mögliche Anzahl von *Isomerien* bestimmt. — H. Schiff (3) hat in dieser Hinsicht auch die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, die Alkoholradikale C_nH_{2n+1}, die Acetylene C_nH_{2n-2} und die aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} berücksichtigt. Für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ohne freie Affinitäten hat Letzterer beispielsweise die folgende Anzahl von möglichen Isomerien berechnet : 2 für C_3H_6, 5 für C_4H_8, 10 für C_5H_{10}, 25 für C_6H_{12}, 56 für C_7H_{14}, 139 für C_8H_{16}, 338 für C_9H_{18}, 852 für $C_{10}H_{20}$; ferner 211 Nonylbenzole $C_6H_5 . C_9H_{19}$ und für die Isomeren desselben mit 2 und mit 3 Alkoholradikalen im Ganzen 1587 Isomere ohne die zahlreichen anderen mit 4 und mehr Alkoholradikalen. Acetylene ergeben sich 3 für C_3H_4, 9 für C_4H_6, 25 für C_5H_8. Schiff bezeichnet dieses der Zukunftschemie angehörige neue Kapitel der Stöchiometrie als *chemische Statistik*. — Auch O. J. Lodge (4) stellt Betrachtungen an über die Verbindungsarten mehrwerthiger Elementatome und Formeln auf für die Anzahl der möglichen Isomerien.

J. H. van't Hoff (5) stellt an einzelnen Beispielen Betrachtungen über *Structurformeln im Raume* an, da die gewöhnlich angenommenen Constitutionsformeln in der Chemie des

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 987. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1056; Phil. Mag. [4] **47**, 444. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1360, 1542. — (4) Phil. Mag. [4] **50**, 367 bis 376. — (5) Bull. soc. chim. [2] **23**, 295.

Kohlenstoffs zur Erklärung gewisser Isomeriefälle nicht ausreichen. — Berthelot (1) hält jede Darstellung chemischer Verbindungen durch Formeln so lange für ungenügend als darin die Rotations- und Vibrationsbewegungen der einzelnen Atome und Atomgruppen keinen Ausdruck finden.

Al. Handl (2) giebt als Beiträge zur *Molekulartheorie* im Anschluſs an Seine (3) frühere Abhandlung über die Constitution der Flüssigkeiten weitere Betrachtungen und mathematische Entwicklungen, welche in Berücksichtigung der Ihm unterdeſs bekannt gewordenen Beobachtungen von Andrews (4) über die Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie Seine Anschauungsweise über das Verhalten der Moleküle im Inneren der Körper und über die wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Aggregationszuständen genauer präcisiren. Es kann eine Flüssigkeit in Gasform übergehen, entweder wenn ihr bei constanter Temperatur der hinreichende Raum dargeboten wird wie bei der gewöhnlichen Verdampfung, oder durch hinreichende Erhöhung der Temperatur bei constantem Volum wie nach den Beobachtungen von Andrews und schon von Cagniard de la Tour u. A. (5).

C. Friedel (6) weist darauf hin, daſs die von Ihm (7) beschriebene Verbindung von Methyloxyd mit Chlorwasserstoff darthut, daſs *Molekülverbindungen* ohne gänzliche Zersetzung verdampfen können (8). Derselbe nimmt daher zur Erklärung der sogenannten Molekülverbindungen die Existenz von Ergän-

(1) Bull. soc. chim. [2] **23**, 338. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), **72**, 102 bis 114. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), **65**, 377. — (4) Jahresber. f. 1870, 25; vgl. auch diesen Bericht S. 28. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1870, 25. — (6) Compt. rend. **81**, 236; N. Arch. ph. nat. **54**, 203; Chem. News **32**, 107. — (7) Dieser Ber. bei „Methyläther". — (8) Das wirkliche Vorkommen von Molekülverbindungen in Gasform hat Alex. Naumann (in der im Jahresber. f. 1870, 62 angeführten Abhandlung) experimentell an dem Essigsäuredampf dargethan, nachdem Derselbe (Jahresber. f. 1869, 14) schon vorher die Möglichkeit des Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform theoretisch erwiesen hatte.

sungswerthigkeiten zweiter Ordnung an, welche nur bei niederer Temperatur zur Geltung kommen sollen.

C. Maxwell (1) hat vor der Chemical Society einen Vortrag gehalten über den dynamischen Nachweis der *Molekularconstitution* der Körper.

C. R. A. Wright (2) betrachtet mit Bezugnahme auf Seine (3) früheren Ausführungen die Beziehungen zwischen *Affinität* und den modernen chemischen Formeln unter besonderer Hervorhebung der grofsen Bedeutung der mit den chemischen Vorgängen verknüpften Energieverhältnisse.

E. J. Mills (4) hat die Gladstone'schen (5) Versuchsergebnisse über *chemische Masse* mit den einem complicirteren mathematischen Ausdruck entsprechenden theoretischen Werthen verglichen.

W. Ostwald (6) hat Versuche angestellt über die *chemische Massenwirkung des Wassers auf Wismuthchlorid*. Eine concentrirte chemisch reine Lösung des letzteren in Salzsäure wurde in 25 Theile getheilt, jeder derselben in verschiedener Weise verdünnt und nach sechswöchentlicher Ruhe die Analyse der klaren Flüssigkeiten vorgenommen. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2 HCl$. Für 3 bis 12 Proc. aber nicht unter 3 Proc. Wismuthgehalt gilt jedenfalls folgender Satz : Zersetzt man eine salzsaure Wismuthlösung theilweise durch Wasser, so entzieht letzteres dem Wismuthchlorid eine seiner Menge proportionale Menge Chlor in Form von Salzsäure und zwar der Art, dafs dieser constanten Verbindung von Salzsäure und Wasser eine ebenfalls constante Verbindung von Salzsäure und Chlorwismuth gegenübersteht; das Verhältnifs zwischen diesen beiden zusammengesetzten Componenten kann sehr wechselnd sein. Da nach diesem einfachen Gesetze die Wirkung proportional der Masse ist, so darf, wenn

(1) Chem. Soc. J. [2] **13**, 493; Chem. News **31**, 97; Gazz. chim. ital. 1875, 190 — (2) Phil. Mag. [4] **48**, 401 bis 429. — (3) Jahresber. f. 1872, 6. — (4) Phil. Mag. [4] **48**, 241 bis 247. — (5) Jahresber. f. 1854, 283; f. 1856, 269. — (6) J. pr. Chem. [2] **12**, 264 bis 270.

man eine concentrirte salzs. Wismuthlösung einmal mit wenig und ein andermal mit viel Wasser versetzt, die Mischung der nach einigem Stehen filtrirten Flüssigkeiten weder trübe werden noch auch zugesetztes Oxychlorid auflösen.

Ditte (1) hat die *Zersetzung einiger Salze durch Wasser* untersucht. *Quecksilberoxydsulfat* wird bei 12° von Wasser unter Abscheidung von Subsulfat 3 HgO, SO_3 zersetzt, bis in 1 l 67 g freie Schwefelsäure enthalten sind, von wo ab das neutrale Salz unzersetzt gelöst wird. Bei höherer Temperatur greift jedoch die Lösung das neutrale Salz wieder an und färbt sich gelb. Die Gegenwart einer anderen Säure ändert die Erscheinung nicht. Krystalle von *Wismuthnitrat* Bi_2O_3, 3 N_2O_5, 3 H_2O werden durch Wasser zersetzt unter Bildung eines immer krystallinischen Niederschlags von der Formel Bi_2O_3, N_2O_5 mit 1, 2, 3 oder 4 Mol. Wasser je nach der Temperatur, bis 83 g freie Säure in 1 l enthalten sind, worauf das Nitrat einfach gelöst wird. Allmähliche Zusätze von Wasser zu einer sauren Lösung von neutralem Nitrat führt unter Fällung von Subnitrat stets nach der angegebenen Grenze der Acidität zu, bis alles neutrale Salz verschwunden ist. Eine klare Lösung von neutralem Nitrat bildet beim Erhitzen einen krystallinischen Niederschlag, welcher beim Erkalten wieder verschwindet. Wismuthsubnitrat Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O wird ebenfalls durch Wasser zersetzt in freie Säure und ein basischeres amorphes Salz, besonders bei 100°. *Antimonchlorid* $SbCl_5$ wird durch Wasser unter Ausscheidung von weißem Oxychlorid SbO_2Cl zersetzt, bis in 1 l 159 g freie Säure enthalten sind, worauf es sich unzersetzt löst. Antimonoxychlorid wird besonders bei 100° durch Wasser wiederum zersetzt.

Alex. Naumann (2) hat die Zersetzung von *Kalialaunlösungen* bei 100° untersucht, welche bei der Spaltung des krystallwasserhaltigen Alauns (3) durch Wärme als secundäre Er-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 888. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1630. — (3) Jahresber. f. 1872, 241.

scheinung auftritt. Durch Erhitzen einer Kalialaunlösung zum Sieden oder im kochenden Wasserbad bildet sich ein weifser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser ein amorphes, jedoch mit glänzenden Blättchen untermengtes Pulver darstellt, sich selbst beim Erwärmen mit starker Salzsäure nur schwierig, dagegen in Kalilauge leicht löst. Proben desselben von verschiedener Darstellung enthielten nahezu die gleiche Menge, 31·2 bis 32·6 Proc., Thonerde, gegen 11 Proc. Kali, aber stärker und im entgegengesetzten Sinne schwankende Mengen von Schwefelsäure (von über 30 bis gegen 40 Proc.) und Wasser. Die einen Monat lang erhitzten Flüssigkeiten gaben bei weiterem Erhitzen stets noch geringe Niederschlagsmengen, und zwar rascher nach vorgängigem Verdünnen. Auch wird die fortschreitende Bildung des Niederschlags durch die Anwesenheit von letzterem begünstigt. Versuche mit Lösungen von 50 g Alaun in 2 l Wasser lehrten, dafs die Zersetzungszuwachse für gleiche aufeinander folgende Zeiten geringer werden, so dafs der Gleichgewichtszustand erst nach sehr langer Zeit erreicht werden würde. Zur Verhinderung der Niederschlagsbildung reichte der Zusatz von 100 cbcm Normalschwefelsäure zu einer Lösung von 50 g Alaun in 2 l Wasser noch nicht aus; dagegen zeigten sich nach Zusatz von 150 cbcm Normalschwefelsäure nach 48 stündigem Erhitzen nur einige Flocken und konnte durch Titriren der Flüssigkeit vor und nach dem Versuch ein Zusammensetzungsunterschied nicht erkannt werden. Dagegen wurde die Zersetzung beschleunigt durch Zusatz von 25 g neutralem schwefels. Kali zu einer Lösung von 50 g Alaun in 2 l Wasser. Letztere Beobachtung spricht dafür, dafs nicht Alaun als solcher sich in Lösung befindet, sondern schwefels. Thonerde neben schwefels. Kali, wie bereits Favre und Valson (1) aus thermisch-chemischen Beobachtungen erschlossen haben.

(1) Jahresber. f. 1872, 83.

Marie F. Reed (1) hat den Einfluſs der *Temperatur* auf den Betrag der *Umsetzung* zwischen *Oxalsäure und übermangans. Kali* (2) bestimmt. Die Einwirkung wurde plötzlich unterbrochen durch Zusatz von überschüssigem Jodkalium und die Bestimmung des freien Jods durch unterschwefligs. Natron gab die Menge des nicht reducirten übermangans. Kali's. Für die fünf ersten Versuche waren die Lösungen von Oxalsäure und von übermangans. Kali deci-normale und wurden 25 cbcm übermangans. Kali, 50 cbcm Oxalsäure und 2·5 cbcm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·8 genommen. Bei den Versuchen 6, 7 und 8 enthielten die Lösungen in je 1 l an Oxalsäure 32·4 g, Schwefelsäure 17·6 g, schwefels. Manganoxydul 5 g, übermangans. Kali 0·375 g und wurden 25 cbcm von jeder genommen:

Procentbetrag der chemischen Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen.

Tempe-ratur	1 1/4 Min.	2 1/2 Min.	3 1 Min.	4 2 Min.	5 4 Min.	6 2 Min.	7 3 Min.	8 4 Min.
5°						3	4	4
10°						3·5	4·6	5
15°			3	6	9	5	8	9·5
20°			3·5	6·5	11·5	8·7	15·5	19
25°			3·8	8	13·5	17	33	40
30°			4·9	10	18·5	36	58	65·5
35°		2·5	7	16·5	42	62·5	78·5	84·5
40°	2·5	7·5	16·5	35	97·5	84·5	93	97·5
45°	4·5	14·5	33·5	90·5		97·5		
50°	10	25	70					
55°	19	53	98·5					
60°	34·5	89·5						
65°	66							
70°	97.							

Gladstone (3) beobachtete die Zeit der *doppelten Umsetzung von Salzen*. Eisenchlorid und Schwefelcyankalium wirken augenblicklich; Eisencitrat und Meconsäure, Platinchlorid und

(1) Am. Chemist **5**, 358. — (2) Vgl. Harcourt und Esson, Jahresber. f. 1864, 9; f. 1866, 10. — (3) Chem. News **21**, 266.

Kaliumjodid wirken schrittweise. Der Gang der Umsetzung hängt von der Schnelligkeit der Interdiffusion der Salze ab und wird in ausgedehnter Weise durch die Temperatur beeinflufst. Die nachstehenden Zahlen erläutern die Fällung von Strontiumsulfat durch Zusatz von Calciumsulfat zu einer Lösung von Strontiumnitrat :

nach	4	Minuten	Trübung
„	20	„	0·071 g
„	60	„	0·130
„	110	„	0·303
„	270	„	0·497
„	1270	„	0·659
im Ganzen möglich			1·5 g.

H. C. Dibbits (1) hat die *Zersetzung einiger Ammoniumsalze* in wässeriger Lösung *durch Kalium- und Natriumsalze* untersucht. Derselbe (2) hatte früher gezeigt, dafs verschiedene Ammoniumsalze beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, und auch bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Gasstrom, eine gewisse Menge Ammoniak verlieren. Es wurden nun die Lösungen von Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat und Ammoniumacetat mit Chloriden und Nitraten von Kalium, Natrium und Baryum vermischt und dann die beim Kochen abgegebenen oder bei gewöhnlicher Temperatur unter sonst gleichen Verhältnissen zurückgebliebenen Ammoniakmengen bestimmt. Es zeigte sich das allgemeine Resultat, dafs die Anwesenheit von Salzen in der Lösung die Menge des verdampften Ammoniaks im Verhältnifs zum verdampften Wasser sowohl bei der gewöhnlichen als bei der Siedetemperatur vermehrt, und zwar haben diese Wirkung sogar Salze, welche wie Strontium- und Calciumchlorid mit Ammoniak bekannte Verbindungen eingehen.

L. Cailletet (3) hat bei Versuchen über *Verbrennung bei höherem Druck*, bis zu 30 und 35 atm, eine gröfsere Intensität der Lichtstrahlen beobachtet für Kerzen, Schwefel, Kalium,

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 462 bis 490. — (2) Jahresber. f. 1872, 28. — (3) Compt. rend. 80, 487; Ann. chim. phys. [5] 6, 429.

Schwefelkohlenstoff, aber nicht bei Phosphor. Auch die chemischen Strahlen wurden mit zunehmendem Druck activer, wie die gesteigerte Einwirkung auf phosphorescirende Substanzen erkennen liefs.

Nach Neyrenneuf (1) wird bei der *Verbrennung detonirender Mischungen* in cylindrischen Röhren, wenn die auf einander folgenden Schichten eine *regelmäfsige schwingende Bewegung* von der Verbindung der ersten Antheile annehmen können, die Flamme gewisse Röhrentheile länger erwärmen als andere. Wendet man eine Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung an, so wird an letzteren Stellen sich vorzugsweise der gebildete Wasserdampf verdichten und erkennen lassen, dafs trotz der Heftigkeit des Stofses die Flamme sich schwingend fortpflanzt gemäfs der Röhrenlänge. Der erwähnten Erscheinung läfst sich eine bemerkenswerthe Beständigkeit geben, wenn man die wohlgetrocknete Röhre auf eine Unterschale bringt, welche Wasser enthält. Noch nach 14 Tagen tritt beim Einblasen des Athems die Erscheinung hervor und noch deutlicher in mit Paraffin überzogenen Röhren. Neyrenneuf beschreibt eingehender die Anstellung und Erscheinungen der verschiedenen Versuche und die günstigsten Bedingungen für das Gelingen derselben.

J. Bottomley (2) beobachtete, dafs *Jod* von einer verdünnten *Borax*lösung unter Bildung von Jodnatrium und Natriumjodat aufgenommen, aber bei Concentration der Lösung wieder ausgeschieden wird. Er führt diese Erscheinung zurück auf eine mit der Verdünnung der Lösung zunehmende Spaltung des Borax in Natron und Borsäure, welch letztere beim Concentriren der Lösung die Jodsäure und Jodwasserstoffsäure abtrennt, die ihrerseits freies Jod bilden.

O. Loew (3) macht in einer Mittheilung zur Lehre von den *katalytischen Erscheinungen* Hüfner (4) den Vorwurf, chemische Verwandtschaftskräfte mit mechanischer Anziehung zu-

(1) Compt. rend. **80**, 118, 335, 685. — (2) Chem. News **31**, 76. — (3) J. pr. Chem. [2] **11**, 372. — (4) Jahresber. f. 1874, 46.

sammengeworfen zu haben. Loew selbst giebt z. B. für die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von eckigen spitzigen Körpern bei nicht sehr hoher Temperatur zu Wasser ohne Explosion folgende Erklärung: Die durch das Erwärmen heftig bewegten Moleküle stofsen gegen die scharfen Kanten und werden auf Momente in ihre Atome getrennt, deren sich nun die ungleichartigen anderen schnell bemächtigen, bevor sich der Zusammenhang wieder herstellen kann. Die zwischen manchen Verbindungen ganz intensiven, zwischen anderen aber verschwindenden Adhäsionserscheinungen führt Loew auf die verschiedene Gestalt der Moleküle verschiedener Körper zurück, in Folge deren die Anzahl der Berührungspunkte sehr verschieden sein kann. Er rechnet hierher die Erscheinung, dafs Kali aus gewissen Niederschlägen sich schwer auswaschen läfst und auch im Boden und der Ackererde leicht festgehalten wird, während Natron die es Verhalten in bedeutend schwächerem Maafse zeigt; ferner die Thatsache, dafs thierische Haut Anilinfarbstoffe aus den Lösungen nimmt und sich dauerhaft färbt, während Pflanzenfaser erst einer Beize bedarf; die Fähigkeit von Holzkohle, frisch gefälltes Schwefelblei, gewisse Farbstoffe u. s. w. aus Lösungen an sich zu ziehen. In ähnlicher Weise erklärt Er die Zersetzung gelöster essigs. Thonerde durch Baumwolle, welche die Thonerde an sich zieht; ferner die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platinmohr, welche sich übrigens auch in eingehend erwähnter Weise durch die Annahme von scharfen Kanten oder Spitzen des Platinmoleküls erklären lasse. Bezüglich der Wirkung der ungeformten Fermente liefsen sich aus Adhäsionserscheinungen wohl auch manche Anomalien erklären, die Wirkungen der geformten Fermente aber liefsen sich einfach als chemosmotische Processe auffassen, wie Er (1) früher dargelegt habe.

Nach einer kurzen Inhaltsangabe (2) hat Becquerel (der Vater) (3) die Ergebnisse langjähriger Untersuchungen über die

(1) Jahresber. f. 1871, 141. — (2) N. Arch. ph. nat. 53, 93 bis 103. — (3) Des forces physico-chimiques et de leur interprétation dans la production des phénomènes naturels; Paris 1875.

Wirkung physikalisch-chemischer Kräfte in einem besonderen Werke zusammengestellt, welches auch Seine (1) Arbeiten über Elektrocapillarwirkungen einschließt.

E. Vogel (2) entwickelt in einem Aufsatz über die Natur und Gesetze der *chemischen Wirkung* constante Beziehungen zwischen Abstand, Kraft, Masse und Dichte als eine nothwendige Folge des allgemeinen Gravitationsgesetzes.

W. Müller (3) in Perleberg giebt im Anschluß an Seine (4) früheren Betrachtungen eine Zusammenstellung von Thatsachen, welche die *Verringerung des Volums* in Folge *chemischer Umsetzung* bei festen Körpern erweisen.

Paquet (5) beschreibt ein *Densimeter zur Bestimmung der Dichte fester Körper*, welche man in kleinen Bruchstücken erhalten kann, ohne Wage und Gewichte. Dasselbe sinkt in Wasser bis zum Nullpunkte ein, wenn es 2 cbcm Wasser enthält. In letztere wird der feste Körper eingeworfen. Das Steigen des Wasserniveau's läßt dann das Volum des festen Körpers ablesen und die Tiefe des nunmehrigen Einsinkens des Instruments ergiebt das Gewicht desselben.

R. Parish (6) beschreibt eine Wage zur *Bestimmung des spec. Gewichts* von Mineralien und anderen festen Körpern, welche schwerer sind als Wasser, ohne genaue Gewichte und ohne Berechnung.

H. Schröder (7) hat gelegentlich der Verfolgung Seiner (8) Betrachtungen über *Volumconstitution fester Körper* die nachverzeichneten spec. Gew. von *Formiaten* bestimmt :

Baryumformiat	$C_2BaH_2O_4$	3·193	Krystallaggregate
"	"	3·219	gepulvert
Bleiformiat	$C_2PbH_2O_4$	4·610	Krystallnadeln
"	"	4·621	gepulvert

(1) Siehe Jahresber. f. 1874, 131; f. 1873, 120; f. 1872, 114; f. 1868, 82; f. 1867, 111. — (2) Chem. News 32, 306. — (3) Pogg. Ann. 154, 196 bis 215. — (4) Jahresber. f. 1870, 18; f. 1873, 18. — (5) Bull. soc. chim. [2] 24, 51. — (6) Sill. Am. J. [3] 10, 352. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 199. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1874, 10; f. 1873, 18.

Kalkformiat	$C_2CaH_2O_4$	2·021	gepulvert
Strontiumformiat	$C_2SrH_2O_4$, $2H_2O$	2·252	Krystalle
„	„	2·266	gepulvert
Zinkformiat	$C_2ZnH_2O_4$, $2H_2O$	2·339	gepulvert
Kupferformiat	$C_2CuH_2O_4$, $4H_2O$	1·795	Krystalle
„	„	1·811	gepulvert.

T. E. Thorpe (1) hat für die *spec. Gewichte* nachbenannter flüssiger Verbindungen die beigeschriebenen auf 0° sich beziehenden Mittelzahlen, für die *Ausdehnung* die nachfolgenden Formeln und für die *spec. Volume* die beigefügten Werthe gegeben :

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$ . . . 1·71185,

$V = 1 + 0{\cdot}001064309\ t + 0{\cdot}00000112666\ t^2 + 0{\cdot}000000005299\ t^3$,

Spec. Volum beim Siedepunkt 107·22° . . . 101·57;

Phosphorthiochlorid, $PSCl_3$ . . . 1·66816,

$V = 1 + 0{\cdot}00099011\ t + 0{\cdot}00000090300\ t^2 + 0{\cdot}000000008825\ t^3$,

Spec. Volum beim Siedepunkt 125·00 . . . 116·34;

Phosphortrichlorid, PCl_3 . . . 1·61294,

$V = 1 + 0{\cdot}00113937\ t + 0{\cdot}00000166807\ t^2 + 0{\cdot}000000004012\ t^3$,

Spec. Volum beim Siedepunkt 75·95° . . . 93·68.

Hiernach ergiebt sich für das spec. Volum des Sauerstoffs im Oxychlorid 101·57 — 93·68 = 7·89 und des Schwefels im Thiochlorid 116·34 — 93·68 = 22·66. H. Kopp (2) hatte die spec. Volume beobachtet

	innerhalb des Radicals	außerhalb des Radicals
für Sauerstoff	12·2	7·8
für Schwefel	28·6	22·6.

Nach heutiger Ausdrucksweise heifst dieses, dafs Sauerstoff und Schwefel bei ihrer Vereinigung mit dem nämlichen Elementatome durch ihre beiden Verbindungseinheiten die spec. Volume 12·2 und 28·6, dagegen bei der Vereinigung mit einem Elemente durch nur eine Verbindungseinheit die spec. Volume 7·8 und 22·6 besitzen. Die oben gefundenen Zahlen bieten also einen weiteren Beweisgrund für die Ansicht, dafs die betrachteten Verbindungen *dreiwerthigen Phosphor* enthalten.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 326. — (2) Jahresber. f. 1855, 21, 22.

Nach mathematischen Entwickelungen von C. Puschl (1) wird die Temperatur des *Dichtigkeitsmaximums des Wassers* durch Druck erniedrigt.

T. C. Mendenhall (2) beschreibt eine Verbesserung des Verfahrens von Bunsen (3), das spec. Gewicht kleiner Gasmengen durch ihr Ausströmen aus engen Oeffnungen zu bestimmen.

Mills (4) beschreibt eine Vorrichtung zur *Bestimmung des Schmelzpunkts* und die bei der Temperaturbestimmung nöthigen Maafsregeln und Correcturen.

J. Piccard (5) hat für die *Schmelzpunktsbestimmung* bei hoch schmelzenden oder gefärbten Substanzen als Merkmal des Schmelzens statt des Durchsichtigwerdens eine rasche Bewegung benutzt, welche der Substanz im Momente des Schmelzens durch den Druck der in einem weiteren zugeschmolzenen Schenkel eingeschlossenen Luft von der conisch sich verengenden Umbiegungsstelle aus nach dem capillaren Schenkel hin ertheilt wird.

C. H. Wolff (6) hat nach dem von Löwe (7) angegebenen Verfahren in etwas veränderter Form die *Schmelzpunkte* nachfolgender *Fett-* und *Wachs*arten bestimmt :

Ceresin	71·35	
Gelbes Wachs	64·0	
Weifses Wachs	62·8	
Gelbes Wachs in Scheiben	60·1	(wahrscheinlich mit Japanwachs vermischt)
Stearin	51·45	
Paraffin	49·5	
Wallrath	45·2	
Hammeltalg	45·6	
Japanwachs	41·3	
Cacaobutter	31·8.	

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 283 bis 286. — (2) Am. Chemist **6**, 91. — (3) Jahresber. f. 1857, 12. — (4) Chem. News **31**, 234. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 687; Dingl. pol. J. **217**, 400. — (6) Dingl. pol. J. **217**, 411; Arch. Pharm. [3] **6**, 534. — (7) Jahresber. f. 1871, 24.

Zur Bestimmung des *Schmelzpunkts der Fette* liegen zahlreiche Mittheilungen vor. J. W. Tripe (1) beschreibt ein leicht auszuführendes Verfahren für Butter und andere Fette. A. Angell und O. Hehner (2) bestimmen den Schmelzpunkt durch das Einsinken eines Gewichts in Form eines Quecksilber enthaltenden Glaskügelchens. Ch. Heisch (3) beschreibt die vorsichtige Ausführung der gewöhnlichen Bestimmung in Capillarröhrchen. — Mit Bezugnahme auf die erwähnten Mittheilungen erinnert P. Duffy (4) an Seine (5) früheren Untersuchungen, wonach vergleichsweise reine Glyceride unter dem Einflufs der Wärme verschiedene Modificationen annehmen. Einige weitere Beobachtungen über Butter, Schweinefett und Hammelfett in ihrem natürlichen Zustande nach Trennung vom Caseïn und Gewebe ergaben die Fähigkeit dieser Substanzen, mindestens zwei allotropische Modificationen anzunehmen, während Er es unentschieden läfst, ob ein dritter Zustand eine specifische Modification oder nur eine Mischung der beiden anderen Modificationen darstellt. Wird eine bei 31·2° schmelzende *Butter*probe auf 60° erhitzt und dann bei einer 14 bis 15° nicht übersteigenden Temperatur erstarrt, so schmilzt sie bei 17°, wird dann bis zu 20° wieder fest und schmilzt nun erst wieder zwischen 31 und 32°. Läfst man die so entstehende Flüssigkeit mehrere Stunden lang nicht mehr als 2 bis 3° um 31 bis 32° schwanken, so wird sie opak, indem sich zum grofsen Theil Krystalle einer weiteren Modification von noch höherem Schmelzpunkt ausscheiden. Erhitzt man *Schweinefett* über 60° und läfst es unter 20° erstarren, so schmilzt es dann bei 27 bis 28° und geht hierauf wieder in die andere bei 37 bis 38° schmelzende Modification über. Wird *Hammelfett* über jeden muthmaafslichen Schmelzpunkt erhitzt und dann unter jeden abgekühlt, so schmilzt es bei 39°, wird bei langsam steigender Temperatur wieder fest, schmilzt zum zweitenmal bei 52 bis 53°; hält man es einige Stunden bei

(1) Chem. News 31, 205. — (2) Chem. News 31, 226, 238. — (3) Chem. News 31, 227. — (4) Chem. News 32, 27. — (5) Jahresber. f. 1852, 507.

dieser Temperatur, so wird es abermals fest und schmilzt dann erst bei 57°. Hierauf erstarrt es nur wieder, wenn die Temperatur unter die 3 Schmelzpunkte herabsinkt, wenn man nicht die Abkühlung sehr lange andauern läfst. — Auch Redwood (1) hatte vorher am geläuterten *Talg* des Handels nach vorherigem Schmelzen bei sehr hoher Temperatur einen Schmelzpunkt von 95° oder 96° beobachtet, aber nach sorgfältigem Wiederschmelzen bei dieser Temperatur und nachherigem Abkühlen einen Schmelzpunkt von 115° oder 116°. Zur Bestimmung bediente sich Derselbe gewöhnlich einer Proberöhre von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll Durchmesser, welche Quecksilber und ein eingesenktes Thermometer enthielt und in das Wasserbad getaucht wurde. Das Durchsichtigwerden der auf dem Quecksilber schwimmenden Substanz zeigte den Eintritt des Schmelzens an.

Nach J. Müller (2) zeigte *Stearinsäure* beim Erstarren eine stationäre Temperatur von 55°. *Paraffin* hat keinen festen Erstarrungspunkt, er liegt zwischen 51° und 49°. Die Wood'sche Metalllegirung (4 Wismuth, 2 Blei, 1 Zinn, 1 Cadmium) zeigte ein constantes Sinken bis 68° und dann ein Steigen bis auf 70°, offenbar in Folge einer Ueberschmelzung (3).

A. Barthélemy (4) schliefst aus weiteren (5) Versuchen über die sprengende Wirkung des Wassers, dafs durch Druck der *Gefrierpunkt des Wassers* erniedrigt werde und in Gefäfsen eingeschlossenes Wasser nicht ganz gefrieren könne, indem durch die Vergröfserung des Drucks in dem Maafse, in welchem die Temperatur sich erniedrige, auch der Gefrierpunkt herabgedrückt werde.

R. Mallet (6) hat Seine (7) Untersuchung über die vermeintliche Ausdehnung verschiedener Substanzen beim Erstarren ausführlich mitgetheilt. Auch *Hochofen-Schlacken* dehnen sich

(1) Chem. News **31**, 257. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 460. — (3) Siehe Jahresber. f. 1872, 32; f. 1871, 25; f. 1870, 47. — (4) Compt. rend. **80**, 208. — (5) Jahresber. f. 1870, 49. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 209 bis 234. — (7) Jahresber. f. 1874, 12.

beim Erstarren nicht aus, sondern sicher nur *Wasser* und *Wismuth*.

L. Pfaundler und E. Schnegg (1) sind durch Untersuchung der *Erstarrungs*temperaturen der *Schwefelsäurehydrate* und der Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystallmassen zu folgenden Ergebnissen gelangt : 1. Es ist kein gemeinsames Gesetz, welches für alle Concentrationen zusammen gelten würde, zu erkennen. (Was auch schon durch die Verschiedenheit der auskrystallisirenden Körper bedingt ist.) 2. Bis circa 35 Proc., was nahe der empirischen Formel SO_3, 11 H_2O = SO_3H_2O + 10 H_2O entspricht, sinkt die Erstarrungstemperatur, und zwar keineswegs proportional dem Gehalte an Monohydrat, sondern bedeutend rascher. 3. Zwischen 35 und 74 Proc. ist ein Intervall, innerhalb welchem keine Krystallisation auch bei Anwendung des Kohlensäurebades hervorgebracht werden konnte. 4. Von 74·3 Proc. an krystallisiren die Säuren wieder, ihre Erstarrungstemperatur steigt wieder zu einem Maximum von 8·81°, welches genau mit dem zweiten Hydrat SO_3, 2 H_2O (84·48 Proc.) zusammenfällt. Nach diesem Maximum sinkt die Erstarrungstemperatur wieder sehr tief, wahrscheinlich bis unter —40°, um dann wieder zu steigen; das Minimum liegt bei 93·4 Proc., dem keine einfache stöchiometrische Zusammensetzung entspricht. (Am nächsten käme noch 5 SO_3, 7 H_2O = 3 (SO_3H_2O) + 2 (SO_3, 2 H_2O), was 93·16 Proc. gäbe.) 5. Von 93·4 bis 100 Proc. steigt die Erstarrungstemperatur wieder sehr rasch bis 6·79°, dem Erstarrungspunkte des Monohydrates. — 6. Mit Ausnahme des reinen Mono- und Dihydrats liefert jede Säure Krystalle, welche sich in ihrem Procentgehalt von der Flüssigkeit unterscheiden, und stets nähert sich dieser Procentgehalt dem Mono- oder Dihydrat. Der neutrale Punkt, welcher die Gebiete dieser beiden Hydrate scheidet, trifft in dasselbe Intervall in der Nähe von 93·4 Proc., in welches das Minimum der Erstarrungstemperatur fällt.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 351 bis 391.

D. Gernez (1) giebt in einer umfangreichen Abhandlung über das *Sieden* zunächst eine geschichtliche Einleitung und beweist dann durch Versuche, deren Ausführung theilweise durch Abbildungen veranschaulicht wird, die im nachfolgenden Bericht mitgetheilten Sätze. Zuerst ergiebt sich bezüglich der in Berührung mit festen Körpern erhitzten Flüssigkeiten : dafs feste Körper, welche das Sieden überhitzter Flüssigkeiten hervorrufen, diese Eigenschaft durch vorheriges starkes Erhitzen verlieren; dafs feste Körper ohne chemische Einwirkung auf die überhitzten Flüssigkeiten die Bildung von Dampfblasen nicht mehr veranlassen, wenn sie längere oder kürzere Zeit zur Unterhaltung des Siedens gedient haben; dafs Körper, deren Oberfläche nicht in Berührung mit Luft gewesen ist oder welche keine Luft oder kein Gas in ihrem Innern enthalten, ohne Einwirkung auf überhitzte Flüssigkeiten sind; dafs durch das Verweilen in einer siedenden Flüssigkeit oder durch den Einflufs der Wärme unwirksam gewordene Körper durch Berührung mit der Luft wieder wirksam werden; dafs eine Gasatmosphäre das Sieden überhitzter Flüssigkeiten bedingt. Gernez erklärt das Sieden für nichts anderes als für eine Verdampfung bei der bestimmten Temperatur des Normalsiedepunkts nach den Oberflächen von Gasen, welche man in's Innere der Flüssigkeit einführt, oder welche sich daselbst erzeugen durch die Entbindung gelöster Gase in den durch Temperaturerhöhung über die Grenze der Uebersättigung gebrachten Gaslösungen. Der Vorgang des Siedens besteht sonach in einer Verdampfung auf der Oberfläche eingeführter Gase; eine unendlich kleine Gasmenge reicht aus zur unbestimmt langen Unterhaltung des Siedens; jede Dampfblase bildet sich auf Kosten einer gewissen Luftmenge; jede Dampfblase, welche sich an der Oeffnung des Leitungsrohrs entwickelt, hinterläfst daselbst ein sehr kleines Bläschen, welches weiteres Sieden anregt. Ferner bespricht Gernez die Wirkung von Körpern, welche durch die Flüssigkeiten nicht

(1) Ann. chim. phys. [5] 4, 335 bis 401.

benetzt werden, und die Wirkung einer Druckverminderung, und zeigt weiterhin, dafs Seine Theorie sich auch auf Flüssigkeiten anwenden läfst, welche vollständig von anderen Flüssigkeiten umgeben sind. Nach einer dann folgenden Erörterung des durch eine mechanische Einwirkung bedingten Siedens werden einige Anwendungen besprochen, nämlich die Bestimmung des Normalsiedepunkts durch Einführung genügender Gasmengen, welche ein intermittirendes Sieden verhindern; mit einem Ruck beginnendes und dann ruhig verlaufendes Sieden, wenn dasselbe vorher unter Einwirkung poröser Körper unterhalten und dann durch Abkühlung unterbrochen worden war; die Explosion der Dampfkessel durch Einführung einer Gasblase in die stark überhitzte Flüssigkeit, wogegen insbesondere das Einbringen eines Stückes Metall, wie Zink, empfohlen wird, zur Entwicklung sehr geringer Wasserstoffmengen, welche zur Anregung und Unterhaltung des Siedens ausreichen.

Ch. Tomlinson (1) giebt aus Anlafs der vorbesprochenen Abhandlung und unter Berufung auf Seine (2) früheren einschlägigen Mittheilungen eine weitläufige Auseinandersetzung von Erscheinungen, welche mit dem *Sieden* von Flüssigkeiten verknüpft sind. Er kann es nicht begreifen, dafs die zahlreichen Dampfbläschen durch zuvörderst freiwerdende Luft in's Leben gerufen werden, wohl aber, dafs der in der heifsen Flüssigkeit schon in Lösung befindliche Dampf geneigt ist zum Einstürzen in das für ihn durch seitlich sich bewegende feste Körper gebildete Vacuum. Wie gewöhnlich bei den Erklärungen Tomlinson's spielen wieder die „nuclei" und die „chemisch unreinen" Substanzen eine grofse Rolle.

Ad. Bobierre (3) erzielt durch Einbringen von mindestens 12 g Platin in dünnen Streifen in eine Retorte von 550 ccm Inhalt für 320 ccm *Schwefelsäure* ein regelmäfsiges

(1) Phil. Mag. [4] **49**, 432 bis 443; **50**, 85 bis 100. — (2) Jahresber. f. 1869, 61; f. 1873, 33. — (3) Compt. rend. **80**, 473.

ruhiges Sieden ohne Temperaturschwankungen bei Anwendung eines Gasofens mit kleinlöcherigem Brenner.

T. L. Phipson (1) beobachtete ein *intermittirendes Sieden* bei stark mit Salzsäure angesäuertem und eine geringe Menge Benzol enthaltendem Wasser. Die Temperatur des Dampfes war 101°, der Flüssigkeit 103·5°. Nach Zusatz von Methylalkohol zu obiger Mischung trat erst nach langer Zeit plötzlich ein continuirliches Sieden ein.

G. Glinsky (2) giebt die Abbildung und Dimensionen eines Apparats zur *fractionirten Destillation*, welcher weniger Aufmerksamkeit und Zeit beanspruche als der Linnemann'sche (3) Dephlegmator. Die eingehendere Beschreibung und die Schäztung der praktischen Vortheile desselben sowie des Apparats von Le Bel und Henninger (4) wird in Aussicht gestellt.

H. Hammerl (5) hat aus Beobachtungen über die *Siedepunkte der Chlorcalciumlösungen* die Interpolationsgleichung $t = 0·0519\, p + 0·011163\, p^2$ abgeleitet, worin t die Erhöhung des Siedepunkts über den des Wassers, p den Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Chlorcalcium bedeutet.

p	t berechnet	t beobachtet
14·3	3·0	2·7
28·6	10·6	10·9
41·5	21·3	20·5
51·9	32·8	31·8
58·4	40·5	40·3
64·6	50·1	51·2
70·3	59·8	62·4

Zum bequemeren Gebrauch wurde nachfolgende Tabelle berechnet :

p :	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
t :	0·5	1·6	3·2	5·5	8·3	11·6	15·4	19·9	24·9	30·5	36·6	43·3	50·6	58·4.

(1) Chem. News 31, 304. — (2) Ann. Chem. 175, 381. — (3) Jahresber. f. 1871, 40. — (4) Jahresber. 1874, 19. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 8.

Diese Ergebnisse unterscheiden sich nicht unbeträchtlich von den Bestimmungen von Legrand (1).

C. Decharme (2) hat die von Ihm (3) früher beobachteten Erscheinungen zur Anfertigung eines *Verdunstungsmessers* (Evaporometers) mit Schwefelkohlenstoff benutzt.

C. Puschl (4) gründet eine Modification der herrschenden *Gastheorie* auf Betrachtungen von Gasen mit den einfachsten Verhältnissen chemischer und thermischer Zusammensetzung. – Derselbe (5) behandelt das Verhalten *gesättigter Dämpfe*.

L. Boltzmann (6) veröffentlicht Entwicklungen über das *Wärmegleichgewicht von Gasen,* auf welche äufsere Kräfte wirken, und giebt nach Betrachtung zunächst der einatomigen und dann der mehratomigen Gasmoleküle einen Anhang über negative innere Arbeit.

Dewar und Tait (7) bringen zur Herstellung eines *luftleeren Raums* Holzkohle in den Recipienten und halten dieselbe während des Auspumpens mit der Quecksilberluftpumpe erwärmt. Das Gefäfs wird dann zugeschmolzen und beim Erkalten absorbirt die Kohle die letzten Spuren von Gas. In der so erhaltenen Leere kann der elektrische Funken nicht zwischen zwei Platinspitzen einen Zwischenraum von $^1/_4$ Zoll durchdringen.

A. Achard (8) bespricht die Einrichtung von *Differentialmanometern* mit zwei Flüssigkeiten.

W. Dittmar macht brieflich darauf aufmerksam, dafs Er (9) die von Mendelejeff (10) für Gase gegebene Formel, der ein anderer als blofs didactischer Werth natürlich nicht zukomme, bereits früher entwickelt habe.

(1) Ann. chim. phys. **53**; Pogg. Ann. **37**. — (2) Instit. 1875, 311. — (3) Jahresber. f. 1873, 22. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), 1874, **70**, 413; Chem. Centr. 1875, 440, 456. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **70**, 571. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 427 bis 457. — (7) N. Arch. ph. nat. **54**, 200. — (8) Pogg. Ann. **156**, 417 bis 421. — (9) Fehling's neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. I, 1871, S. 495. — (10) Jahresber. f. 1874, 28.

Die Erörterungen zwischen P. A. Siljeström (1) und D. Mendelejeff (2) bezüglich der *Zusammendrückbarkeit der Gase* schliefsen sich an Deren (3) frühere Mittheilungen an.

Andrews (4) hat in weiterer Verfolgung Seiner (5) Untersuchungen über *Gase bei hohem Druck* gefunden, dafs der kritische Punkt (6) eines condensirbaren Gases, wie Kohlensäure, durch Beimengung eines nicht condensirbaren Gases, wie Stickstoff, erniedrigt wird, und zwar um so mehr, je mehr von letzterem in der Mischung enthalten ist. Eine weitere Versuchsreihe über die Zusammendrückbarkeit der *Kohlensäure* bei den Temperaturen 6·7°, 63·7° (Methylalkoholdampf) und 100° zeigte, dafs der Ausdehnungscoëfficient α sehr bemerkenswerth mit dem Druck zunimmt. So wurde bei 40 atm und zwischen 6° und und 63·6° gefunden $\alpha = 0{\cdot}00945$. Eine noch wichtigere Aenderung zeigt α bei constantem Druck mit der Temperatur. So erniedrigte sich bei dem erwähnten Druck von 40 atm der Werth von α zwischen 63·6° und 100° für die nämliche Volumeinheit auf 0·00719. Bei der Methode mit constantem Volum wächst der Werth von α ebenfalls mit dem Druck und ändert sich mit der Temperatur. Von den noch nicht verflüssigten Gasen wurden *Wasserstoff* und *Stickstoff* gleichzeitig zu gleichen Volumen wachsenden Drucken ausgesetzt. Zunächst vermindert der Stickstoff sein Volum rascher als der Wasserstoff; aber mit zunehmendem Druck wird der Unterschied in der Zusammenziehbarkeit der beiden Gase geringer; endlich vermindert sich das Volum des Wasserstoffs rascher als dasjenige des Stickstoffs, so dafs gegen 300 atm die beiden Gase zum zweitenmal das gleiche Volum einnehmen.

Lord Rayleigh (7) entwickelt Formeln für die Arbeit bei der *Mischung von Gasen*. Für die Scheidung von Gasen aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 576. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 744. — (3) Jahresber. f. 1874, 28. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 514 bis 521; Chem. News **32**, 43, 53; im Ausz. Compt. rend. **81**, 277. — (5) Jahresber. f. 1870, 25. — (6) Daselbst S. 27 u. 30. — (7) Phil. Mag. [4] **49**, 311 bis 319.

Mischungen wird nur geringe Arbeit erfordert, mehr aber, wenn der abzuscheidende Bestandtheil nur in unbedeutender Menge vorhanden ist, wie die Kohlensäure in der Luft, weſshalb sich die äuſserste Reinheit eines Gases nur schwierig erzielen läſst.

Ch. Antoine (1) entwickelt für den praktischen Gebrauch einige einfache Beziehungen zwischen der Temperatur, der Spannung und dem Volum des gesättigten *Wasserdampfs*, die in gleicher Weise auch für die anderen gesättigten Dämpfe gelten.

H. H. Howorth (2) kann das aus Laboratoriumsversuchen abgeleitete *Diffusionsgesetz der Gase* nicht in Einklang bringen mit gewissen Vorgängen in der Natur, wie z. B. Kohlensäureanhäufungen in Brunnen, Tunneln und Gruben, wo Luftströmungen nicht in's Spiel kommen. Er glaubt, daſs die Diffusion in manchen Fällen sehr gering oder zuweilen auch verhindert sein könne.

L. Dufour (3) hat Seine (4) Untersuchungen über *hygrometrische Diffusion* fortgesetzt und die Hauptschluſsfolgerungen in nachstehenden Sätzen zusammengefaſst : 1) Wenn eine poröse Wand (poröse Thonzelle eines galvanischen Elements) zwei Luftmengen von verschiedenem Feuchtigkeitszustand trennt, so gehen durch die Wand zwei entgegengesetzte und ungleiche Diffusionsströme. Der stärkere Strom geht von der trockenen Luft zur feuchteren (hygrometrische Diffusion). Der Unterschied der beiden Ströme hängt hauptsächlich von dem Dampfspannungsunterschied auf beiden Seiten des porösen Gefäſses ab. Die Temperatur hat keinen oder nur geringen directen Einfluſs. 2) Die hygrometrische Diffusion findet, wenn auch langsamer, auch durch dichte und sehr homogene, polirte oder unpolirte Marmorplatten (von 5 mm Dicke) statt, ebenso durch Wände von Gyps, Alabaster, Retortenkohle. Wegen der groſsen Porosität des Gypses kann die Diffusion nur geringe Druckunterschiede zwischen den beiden Seiten der Wand erzeugen, die

(1) Compt. rend. **80**, 485; **81**, 574. — (2) Chem. News **31**, 6. — (3) N. Arch. ph. nat. **52**, 177 bis 210. — (4) Jahresber. f. 1872, 48; f. 1874, 32.

sich aber rasch herstellen. Alabaster giebt eine viel langsamere Diffusion als Gyps und Marmor, er ist viel weniger durchgänglich für Gase. 3) Wenn ein begrenztes Luftvolum in einem Gefäfse von theilweise poröser Wand eingeschlossen ist, so erzeugt und erhält sich zwischen der inneren und der umgebenden Luft bei verschiedenen hygrometrischen Zuständen ein Druckunterschied, welcher nahezu unabhängig ist von der Gröfse des porösen Wandtheils, aber erst nach um so längerer Zeit erreicht wird, einen je geringeren Bruchtheil der gesammten Gefäfswand der poröse Theil ausmacht. 4) Der durch hygrometrische Diffusion erzeugte Druckunterschied hängt unter sonst gleichen Verhältnissen von der Wanddicke ab und ist für porösen Thon nahezu umgekehrt proportional den Quadratwurzeln der Dicken (Beobachtungsgrenzen : 3 bis 10 mm). 5) Wenn der Druck auf beiden Seiten der porösen Scheidewand gleich bleibt, so hat der Ueberschufs des Diffusionsstroms von der trockenen Luft seinen gröfsten Werth erreicht. Dieser mit der Natur der porösen Wand und den hygrometrischen Bedingungen veränderliche Ueberschufs ist um so beträchtlicher, je weniger dick die Wand ist. Bei den Wanddicken 3·1 mm, 5·1 mm, 9·1 mm stand er in dem Verhältnifs 100 : 72 : 51. 6) Wenn die hygrometrische Diffusion einen Druckunterschied auf beiden Seiten der porösen Wand hervorruft, so vermindert sich der Ueberschufs des Volums des stärkeren Stroms in dem Maafse als der Druckunterschied zunimmt. Diese Abschwächung ist um so rascher, je dicker die Wand ist.

F. Exner (1) hat den *Durchgang der Gase durch Flüssigkeitslamellen* untersucht. In der Diffusionsröhre wurde eine Seifenlamelle mit einer Lösung von 1 Gewthl. getrockneter Marseiller Seife in 60 bis 80 Gewthl. destillirten Wassers hergestellt. Die Versuche wurden ausgeführt mit Luft und Leuchtgas, mit Wasserstoff und Luft, mit Luft und Kohlensäure, mit

(1) Pogg. Ann. **155**, 321 bis 336; 443 bis 464; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), **70**, 465.

Luft und Schwefelwasserstoff, mit Luft und Ammoniak, mit Luft und Sauerstoff, mit Luft und Stickstoff, mit Leuchtgas und Sauerstoff, mit Leuchtgas und Wasserstoff, mit Stickstoff und Wasserstoff. Die Vergleichung der erhaltenen Werthe für die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Lamelle durchdringen, legte die Vermuthung nahe, dafs die Ueberführung der beiden Gase einestheils durch eine Absorption seitens der Flüssigkeitslamelle und Wiederabgabe bewirkt werde, anderentheils aber durch eine Diffusion der Gase durch die Lamelle als eine poröse Scheidewand von aufserordentlich geringer Dicke. Es mufs sich dann die Diffusionsgeschwindigkeit α eines Gases proportional ergeben dem Ausdrucke $\frac{C}{\sqrt{\delta}}$, wo C der Absorptionscoëfficient für Wasser und δ die Dichte des betreffenden Gases ist. Die nachstehende Tabelle zeigt die Uebereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten Werthen von α für die verschiedenen Gase und den beobachteten :

Gas	Absorpt.-Coëff. C	Dichte δ	$\frac{C}{\sqrt{\delta}}$	α beobacht.	α berechn.
Stickstoff	0·015	0·97	0·0158	0·86	0·85
Luft	0·017	1·00	0·017	1·00	1·00
Sauerstoff	0·030	1·106	0·0285	1·95	1·60
Leuchtgas	0·025	0·480	0·036	2·27	2·12
Wasserstoff	0·019	0·070	0·072	3·77	3·89
Kohlensäure	1·002	1·52	0·812	47·1	45·1
Schwefelwasserstoff	3·165	1·17	2·94	165	163·3
Ammoniak	700	0·59	903·0	46000	54450.

A. v. Obermayer(1) hat die Abhängigkeit des *Reibungscoëfficienten der atmosphärischen Luft* von der Temperatur durch Strömungsversuche unter Anwendung von Capillaren bestimmt. Bezeichnet man den Reibungscoëfficienten bei den Temperaturen 0° und t° mit μ_0 und μ_t, so kann man folgende Beziehung zwischen diesen beiden Gröfsen annehmen : $\mu_t = \mu_0 (1 + \beta t)$. Es wurde nun gefunden

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 281 bis 308.

Von Maxwell aus Schwingungsbeobachtungen zwischen 10·5 und 84° . . . . $\beta = 0{\cdot}00365$.

Von O. E. Meyer (1) aus Schwingungsbeobachtungen zwischen 19° und 82° je nach den verschiedenen Voraussetzungen bei der Berechnung der Versuche . . . $\beta = 0{\cdot}0025$
$\beta = 0{\cdot}0030$.

Von O. E. Meyer (1) aus Strömungsversuchen mit einer Capillaren von 79·75 cm Länge, 0·000811 qcm Querschnitt oder 0·0161 cm Halbmesser zwischen 18 u. 36° . . $\beta = 0{\cdot}0027$
" 20 " 99° . . $\beta = 0{\cdot}0024$
" 21 " 100° . . $\beta = 0{\cdot}0028$.

Von O. E. Meyer (1) mit einer Capillaren von 86·5 cm und 65·7 cm Länge, 0·000015 qcm Querschnitt oder 0·00691 cm Halbmesser zwischen 20·5° u. 100° . . . $\beta = 0{\cdot}0030$.

Von J. Puluj (2) mit einer Capillare von 155·76 cm Länge und 0·001223 qcm Querschnitt oder 0·01973 cm Halbmesser zwischen 13° u. 27° . . . . . $\beta = 0{\cdot}0024$.

Nimmt man aus den von O. E. Meyer gefundenen Zahlen das arithmetische Mittel, so erhält man für die Schwingungsbeobachtungen 0·00275, für die Strömungsbeobachtungen 0·00272, was fast genau der Potenz $^3/_4$ der absoluten Temperatur entspricht. — Obermayer hat zwei längere Versuchsreihen angestellt; die erstere weniger genaue lieferte $\beta = 0{\cdot}002735$, die letztere erheblich bessere den Werth $\beta = 0{\cdot}002723$, in bester Uebereinstimmung mit den Werthen der Meyer'schen Versuche. Die verschiedenen Werthe von β, wie sie aus den angewendeten Temperaturintervallen folgen, sind nämlich:

I. Mit einer Capillaren von r = 0·0188 cm, q = 0·000594 qcm, l = 39·4 cm
von — 21·5° bis 12·38° . . . $\beta = 0{\cdot}002955$
" 12·38° " 52·8° . . . $\beta = 0{\cdot}002581$.

II. Mit einer Capillaren von r = 0·0196 cm, q = 0·001208 qcm, l = 52·0 cm und 50·4 cm
von — 21·5° bis 13·33° . . . $\beta = 0{\cdot}002753$
" 13·33° " 53·0° . . . $\beta = 0{\cdot}002714$.

III. Mit einer Capillaren von r = 0·02241 cm, q = 0·001581 qcm, l = 36·0 cm
von — 21·5° bis 15·14° . . . $\beta = 0{\cdot}002770$
" 15·14° " 53·0° . . . $\beta = 0{\cdot}002730$.

(1) Jahresber. f. 1873, 16. — (2) Jahresber. f. 1874, 83.

IV. Mit einer Messingcapillaren von r = 0·0875 bis 0·05 cm und l = 8.(170 bis 180) cm . . . .

von — 21·5 bis 11·52°	. . .	β = 0·002851
„ 11·52 „ 53·0°	. . .	β = 0·002591
„ 11·52 „ 98·9°	. . .	β = 0·002593.

Das arithmetische Mittel aller dieser Zahlen ist $\beta = 0{\cdot}002723$. — Zur Berechnung des absoluten Werths des Reibungscoëfficienten bei 0° ist aus allen Werthen in der Nähe derselben Temperatur das arithmetische Mittel genommen und so gefunden worden :

t = — 21·50°	μ_t = 0·00015742	μ_0 = 0·0001672
13·62°	= 0·00017405	0·0001678
52·90°	= 0·00019170	0·0001674.

Aus allen Beobachtungen zusammen ergiebt sich somit für den Reibungscoëfficienten bei 0° $\mu_0 = 0{\cdot}00016747$. Die erste Versuchsreihe giebt den unerheblich gröfseren Werth $\mu_0 = 0{\cdot}0001706$. Diese Werthe stimmen mit den von O. E. Meyer gefundenen, welche etwa 0·000168 bis 0·000174 sind, ganz gut. Auch haben directe Beobachtungen mit der unter I. bezeichneten Capillaren die Werthe 0·000168 und 0·000165 geliefert. Man erhält somit aus dieser Versuchsreihe

$$\mu_t = 0{\cdot}00016747\ (1 + 0{\cdot}002728\ t).$$

A. Kundt und E. Warburg (1) haben die *Reibung verdünnter Gase* untersucht. Der Reibungscoëfficient der *Luft* wurde bei Drucken von 750 mm und 380 mm bestimmt, nach der Maxwell'schen Methode, aber mit nur einer schwingenden Scheibe :

Dicke der reibenden Luftschicht	μ für 15°
d_1 = 0·1104 cm	0·000193 $\frac{g}{cm\text{-}sec}$
d_2 = 0·1967	186
d_3 = 0·2802	189
Maxwell (2) findet für 15°	0·000198
Meyer (3) aus seinen letzten Versuchen nach der Maxwell'schen Methode	0·000197
Derselbe (3) aus Transpirationsversuchen . .	0·000182
Puluj (4) aus Transpirationsversuchen . . .	0·000185.

(1) Berl. Acad. Ber. 1875, 160; Phil. Mag. [4] 50, 53; ausführlich Pogg. Ann. 155, 337 bis 365 u. 525 bis 550. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 44. — (3) Jahresber. f. 1873, 16. — (4) Jahresber. f. 1874, 83.

Wasserstoff und *Kohlensäure* zeigten folgende Werthe, μ für Luft = 1 gesetzt :

	aus Versuchen bei den Distanzen			im Mittel	aus Graham's (1) Transpirationsversuchen
	d_1	d_2	d_3		
Wasserstoff	0·495	0·485	0·484	0·488	0·4855
Kohlensäure	0·811	0·805	0·801	0·806	0·807.

Die abweichenden Resultate, welche Maxwell für Wasserstoff und Kohlensäure erhielt, werden von Ihm selbst durch Unreinheit der angewandten Gase erklärt. Der Reibungscoëfficient des reinen *Wasserdampfs* ergab sich für 15° gemessen bei einer Dampfspannung von circa 16 mm und 21° zu 0·526 von dem der Luft bei 15°.

Aug. Querout (2) hat aus Beobachtungen über den Ausfluſs einiger *Alkohole* aus horizontalen Capillarröhren nach der Formel von Poiseuille (3) die nachverzeichneten *Ausfluſscoëfficienten* abgeleitet :

		Ausfluſscoëfficient	Dichte	Molekulargewicht	Molekularvolum
Methyl-Alkohol	CH_4O	493·5	0·836	32	38·3
Aethyl- „	C_2H_6O	145	0·793	46	58·0
Propyl- „	C_3H_8O	105	0·811	60	73·9
Butyl- „	$C_4H_{10}O$	47·5	0·807	74	91·7
Amyl- „	$C_5H_{12}O$	39	0·815	88	107·9.

C. Decharme (4) beschreibt die *Quecksilberflächen* von verschiedenem Umfang und einer Tiefe von nur 0·1 mm bis 0·3 mm, welche entstehen, wenn von einer Höhe von 10 bis 15 cm ein continuirlicher Quecksilberfaden auf irgend eine Oberfläche trifft.

Van der Mensbrugghe (5) knüpft an die Abhandlung von J. Moutier (6) einige Bemerkungen über die Theorie der bei der Berührung zweier Flüssigkeiten beobachteten *Capillar-*

(1) Jahresber. f. 1850, 98. — (2) Compt. rend. 81, 1025. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 189. — (4) Compt. rend. 80, 1261. — (5) Instit. 1875, 214. — (6) Jahresber. f. 1874, 34.

erscheinungen, welche insbesondere die physikalische Bedeutung der Constanten der Formeln anlangen, und bezieht sich dabei auch auf Seine (1) früheren Mittheilungen.

J. Walz (2) macht einige allgemeine Bemerkungen über *Löslichkeit* und versucht einige Beziehungen zwischen Löslichkeit, spec. Volum und chemischer Constitution insbesondere an *Chloriden, Bromiden, Jodiden* und *Oxyden* zu erkennen.

H. F. Secretan (3) hat Beobachtungen angestellt über die *Bewegungserscheinungen beim Lösen* fester und flüssiger Körper und gefunden, dafs alle Körper, welche sich unter bestimmten Bedingungen lösen, die bei dem Campher, den Valeraten und Butyraten schon erkannten drehenden Bewegungen zeigen. — Auch H. Lescoeur (4) hat diese drehende *Bewegung auf der Wasseroberfläche* bei allen sauren Salzen der Fettsäurereihe unabhängig von der Krystallform angetroffen. Die betreffenden Körper überhaupt lassen sich in zwei Gruppen ordnen : 1) Die in Wasser unlöslichen Substanzen. Ist die Ausbreitung einmal erfolgt, so hört jede Bewegung auf (Fette, nicht flüchtige Oele u. s. w.). 2) Die in Wasser löslichen oder flüchtigen Substanzen : Die sofort gebildete oberflächliche Schicht löst oder verflüchtigt sich mehr oder weniger rasch. Die Bewegung setzt sich fort bis durch die Sättigung der Flüssigkeit oder der umgebenden Atmosphäre jede Thätigkeit aufhört (Campher, Essigsäure, ätherische Oele).

H. Limpricht (5) zeigt am *nitrosulfobenzols. Baryum*, am *bromsulfobenzols. Baryum* und am *bromsulfobenzols. Blei*, dafs der Gehalt einer warm gesättigten Lösung sehr oft nach mehrwöchentlicher Dauer derselben Temperatur noch nicht constant geworden ist, sondern immer noch Substanz herauskrystallisirt, worauf bei *Löslichkeitsbestimmungen* zu achten ist.

(1) Jahresber. f. 1869, 39; f. 1870, 32, 38, 40. — (2) Am. Chemist 5, 279 bis 289; Pharm. J. Trans. [3] 6, 8, 44, 67, 84. — (3) N. Arch. ph. nat. 53, 306. — (4) Bull. soc. chim. [2] 24, 270. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 350.

V. Meyer (1) erreicht in wenigen Stunden mit geringem Materialaufwand durchaus vergleichbare constante Resultate durch folgende *Löslichkeitsbestimmung* : Die bezüglich ihrer Löslichkeit mit einander zu vergleichenden Substanzen werden in zwei gleich grofsen, 50 bis 60 cbcm fassenden Reagensgläsern in heifsem Wasser gelöst, die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und ihr Inhalt mit scharfkantigen Glasstäben so lange heftig umgerührt, bis derselbe die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Nach etwa zweistündigem Stehen wird die Wassertemperatur notirt, nochmals heftig umgerührt, sofort durch trockene Faltenfilter in gewogene Tiegel filtrirt und dann die in der Lösung enthaltene Substanz bestimmt. Bei vorbeschriebenem Verfahren wird die Abscheidung der gelösten Substanz in grofsen Krystallen (2) unmöglich gemacht, dieselbe vielmehr als Pulver ausgefällt, Flüssigkeit und Krystallmehl werden auf's Innigste mit einander gemischt (3) und die Temperatur wird während der Abscheidung der Substanz nie niedriger als in dem Augenblick, in welchem die gesättigte Lösung für die Wägung genommen wird.

G. E. Patrick und A. B. Aubert (4) führen *Löslichkeitsbestimmungen* aus, indem Sie in einer näher beschriebenen und gezeichneten Vorrichtung eine bei dem Siedepunkt des Lösungsmittels gesättigte Lösung herstellen, dieselbe allmählich abkühlen lassen unter häufigem Schütteln zur Vermeidung von Uebersättigung und bei den gewünschten Temperaturen Proben entnehmen, deren Gehalt bestimmt wird. — Von wasserfreiem *Kupfersulfat* $CuSO_4$ fanden sich nach zwei Versuchsreihen in 100 Theilen Wasser die nachverzeichneten Gewichtsmengen gelöst :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 998. — (2) Vgl. Lecoq de Boisbaudran, dieser Bericht S. 1. — (3) Vgl. Bischof, Jahresber. f. 1858, 886. — (4) Transactions of the Kansas Academy of science, 1874, 19.

bei	0°	13·98, 14·31	bei	60°	39·00, 39·02
„	10	17·34, 17·65	„	70	45·61, 45·87
„	20	20·58, 20·49	„	80	54·63, 54·33
„	30	24·37, 24·32	„	90	63·50, 64·14
„	40	28·50, 28·50	„	100	75·18, 75·26.
„	50	33·34, 33·32			

Aus Schlufsfolgerungen von W. N. Hartley (1) über die *Constitution der Salzlösungen* seien folgende hervorgehoben : Wenn ein Metallsalz mit Wasser eine gesättigte Lösung bildet, so erreicht es nicht nothwendig die höchste Hydrationsstufe. Wenn ein wasserhaltiges Metallsalz mit Wasser eine gesättigte Lösung bildet, so bleibt das Krystallmolekül chemisch unverändert mit Ausnahme gewisser leicht ihr Wasser absondernden Verbindungen, bei welchen unter Entwässerung sich ein beständigeres Molekül bildet. Die Wirkung der Wärme auf die violetten wasserhaltigen Verbindungen des Chroms besteht nicht in einer einfachen Abspaltung von Wassermolekülen oder der Säure von der Base, sondern in der Bildung einer besonderen Art von Salzen.

A. B. Prescott (2) hat die *Löslichkeit von Alkaloïden* im krystallinischen, amorphen und nascenten (im Augenblick der Abscheidung durch Ammoniak aus schwefels. Lösung) Zustand in mit Wasser gewaschenen Lösungsmitteln bestimmt in Gewichtstheilen Lösungsmittel für die Gewichtseinheit Alkaloïd :

		Aether	Chloroform	Amylalkohol	Benzol
Morphin	krystallisirt	6148	4379	91	3930
	amorph	2112	1977	—	—
	nascent	1062	861	91	1997
Cinchonin	krystallisirt	719	328	—	—
	amorph	563	—	40	531
	nascent	526	178	22	376.

Lecoq de Boisbaudran (3) hat bei Fortsetzung Seiner (4) Versuche über das molekulare Gleichgewicht von *Chromalaun-*

(1) Lond. R. Soc. Proc. 28, 372. — (2) Am. Chemist 6, 84. — (3) Compt. rend. 80, 764. — (4) Jahresber. f. 1874, 103.

lösungen gefunden, daſs die bei 11° während 12 Stunden in ihrem Verlauf beobachtete Contraction einer frisch gekochten Lösung 12- oder 13 mal so groſs ist als die gleichzeitig bei 10° beobachtete Ausdehnung einer kalt bereiteten Lösung.

A. Sprung (1) hat die *Viscosität von Salzlösungen* untersucht. Nach den Experimentaluntersuchungen von Poiseuille (2) und den späteren theoretischen Entwicklungen von Hagenbach ist die Ausfluſszeit eines gegebenen Flüssigkeitsvolums durch eine Capillarröhre

$$t = \frac{8}{\pi P} \cdot z \cdot \frac{l}{h r^4},$$

worin P das Gewicht der Volumeinheit Wasser, z die Viscosität, h die Höhe der Wassersäule, r den Halbmesser, l die Länge der Capillarröhre bezeichnet. Nimmt man unter Anwendung der nämlichen Capillarröhre und des nämlichen Drucks andere Flüssigkeiten, so giebt die obige Formel die Viscosität z wie sie Hagenbach definirt, nämlich als die Kraft, welche nöthig ist, um zwei Flüssigkeitsschichten von einer der Flächeneinheit gleichen Oberfläche über einander mit einer solchen Geschwindigkeit gleiten zu lassen, daſs der in der Sekunde durchlaufene Raum gleich dem Abstand zweier Moleküle ist. Zu den Versuchen wurde ein Capillarrohr von 300 mm Länge und 0·2312 mm Halbmesser angewandt. Das bei jedem Versuch ausgeflossene Flüssigkeitsvolum betrug 21·15 cbcm, und die Höhe der Wassersäule, unter deren Druck der Ausfluſs erfolgte, 158 cm. Jede Bestimmung wurde mehrmals wiederholt, wodurch eine Annäherung von 0·5 Proc. erreicht wurde. Der *Einfluſs der Temperatur* zeigte sich bei vier verschieden concentrirten Lösungen von Chlorammonium in folgender Weise :

(1) N. Arch. ph. nat. **58**, 112. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 139.

Lösung von Chlorammonium :

Temperatur	Wasser	3·678 Proc.	8·672 Proc.	15·678 Proc.	23·37 Proc.
0°	691·5 Sec.	653·5 Sec.	621 Sec.	590·5 Sec.	575 Sec.
5	587·5	566·5	544	525	520
10	506·3	494·5	478	466	467
15	442·1		422·5	421	424
20	390·3	386	379	380·5	390
25	350		345·5	347·3	360
30	313·5	312·5	315	321	331
35	283·5				
40	258·5	262	266	272	285·5
45	237·3				
50	219	223·5	228·5	238	252
55	203				
60	189	193·5	201	209·5	223·5

Bei hinreichend niedriger Temperatur erhöht also das Chlorammonium die Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers, während es dieselbe bei höheren Temperaturen vermindert und zwar im Verhältnifs seiner Concentration. Die Temperatur, bei welcher die Chlorammoniumlösung die nämliche Ausflufsgeschwindigkeit wie das Wasser besitzt, liegt um so höher je verdünnter die Lösung ist. Die ausgeführten Versuche ergaben folgende Beziehung zwischen der *Ausflufsgeschwindigkeit eines Salzes und seiner chemischen Zusammensetzung* : Läfst man für eine nämliche Base die Säure wechseln, so nimmt für die Salze von Kali, Natron und Ammoniak mit den Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_3$, HBr, HJ die Viscosität von der Schwefelsäure bis zur Jodwasserstoffsäure in der nämlichen Reihenfolge ab. Für die Salze der genannten Säuren mit den Basen NaOH, KOH, NH_4OH ist die Reihenfolge stets die gleiche, welches auch die Säure sei, indem das Natronsalz am langsamsten, das Ammoniaksalz am schnellsten ausfliefst. Jedoch machen die Salze der Schwefelsäure eine Ausnahme von letzterem Gesetz, indem das Ammoniumsulfat eine gröfsere Viscosität zeigt als das Kaliumsulfat. In den nachstehenden Tabellen sind die Ausflufszeiten in Secunden gegeben und die Salzprocente auf wasserfreie Salze bezogen :

Kaliumsalze :

	8·5 Proc.		10 Proc.		22 Proc.	
	10°	50°	10°	50°	10°	50°
Sulfat des Kaliums	526 Sec.	233·5	563	258		
Chlorid „ „	498	228·3	536	231·5	484	258·5
Nitrat „ „	497	221·5	531	225		
Chlorat „ „	496·5	221·5				
Bromid „ „	496	221	530	228	459	232
Jodid „ „	495	219	525	220	441·5	222.

Natriumsalze :

	8 Proc.		23·2 Proc.	
	10°	50°	10°	50°
Sulfat des Natriums	689 Sec.	284		
Chlorid „ „	570	256	887	384
Nitrat „ „	529	238	668	302
Chlorat „ „	527	236·5	644	293·5
Bromid „ „	519	236	616	285
Jodid „ „	505	226	526	247.

Chlorverbindungen :

	8 Proc.		22 Proc.	
	10°	50°	10°	50°
Lithium-Chlorid	670 Sec.	290	1244	532
Natrium- „	570	256·5	841	367·5
Kalium- „	489	228·5	484	254
Ammonium- „	480	227	466	249·5

Nitrate :

	14 Proc.		30 Proc.	
	10°	50°	10°	50°
Natrium-Nitrat	566	257·5	801	357
Kalium- „	475	229	—	—
Ammonium- „	460	226	472	250.

Eine Vergleichung der Ausflußgeschwindigkeiten analog zusammengesetzter Salze ergiebt bei allen Temperaturen die Viscosität der Lösung um so größer für die nämliche Base, je kleiner das Molekulargewicht der Säure ist, und für die nämliche Säure, je kleiner das Molekulargewicht der Base ist. — Die *Viscosität* der nämlichen Lösung von *schwefels. Chromoxyd* ist größer für die violette als für die grüne Modification. Eine violette Lösung von etwa 24 Proc. des

Salzes $Cr_2(SO_4)_3$, 15 H_2O hatte das spec. Gew. 1·1619, nach Ueberführung in die grüne Modification und Wiedererkalten nur das spec. Gew. 1·1486. Es ergaben sich folgende Ausflußgeschwindigkeiten:

		Chromsulfat:		
Temperatur	Wasser	Violett	Grün	$\frac{\text{Grün}}{\text{Violett}}$ 100
10°	506·8 Sec.	1461	990·9	67·70
20	390·8	1093·7	740·9	67·77
30	318·5	843·3	579·7	68·74
40	258·5	666·6	471·9	70·79
50	219	595·3	402	75·72.

Es scheint also schon unterhalb 50° die allmähliche Umwandlung der violetten Modification in die grüne zu beginnen.

Nach W. Alexejeff (1) nimmt die *Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser* bei Erhöhung der Temperatur ab, dagegen diejenige *des Wassers in Amylalkohol* zu. Eine Lösung von Amylalkohol in Wasser gefriert vollständig, wogegen beim Erkalten einer Lösung von Wasser in Amylalkohol die Krystalle des Hydrats und wasserfreier Alkohol entstehen. Hieraus schließt Derselbe, daß die Lösung von Amylalkohol in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein unbeständiges Hydrat dieses Alkohols enthalte, während die Lösung von Wasser in Amylalkohol kein Hydrat sei.

E. Duclaux (2) hat Untersuchungen über die *Scheidung gemischter Flüssigkeiten* angestellt. Erfolgt dieselbe z. B. durch eine Temperaturerniedrigung, so hat jede der beiden sich bildenden Schichten stets die nämliche Zusammensetzung und nur ihr relatives Volum ist je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung verschieden. Es gilt dieses Gesetz auch für 3 Flüssigkeiten, wenn die dritte, wie dieß meistens der Fall ist, nicht an der Scheidung theilnimmt, sondern in den beiden gebildeten Schichten gleichmäßig vertheilt bleibt wie in der anfänglichen Mischung. So liefern z. B. 15 cbcm Amylalkohol,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 265 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 81, 815.

20 cbcm gewöhnlicher Alkohol und 32·9 cbcm Wasser bei 20° eine gleichartige aber sehr unbeständige Mischung, welche sich durch die geringste Temperaturerniedrigung in zwei nahezu gleiche Schichten theilt. Andere aus den nämlichen Bestandtheilen, nur mit mehr oder weniger Wasser, würden die gleiche Erscheinung bei anderen Temperaturen zeigen. Duclaux führt noch näher aus, wie solche Flüssigkeitsmischungen in zugeschmolzenen Röhren als *Minimalthermometer* zu gebrauchen sind. Entsprechende *Maximalthermometer* wären mit ungefähr 10 Theilen Aether, 6 Theilen käuflichem Methylalkohol und Wasser in je nach der Temperatur veränderlichen Verhältnissen herzustellen, da diese Flüssigkeiten in der Kälte klare Mischungen geben, welche sich beim Erwärmen trüben.

De Coppet (1) entwickelt im Anschluſs an Seine (2) früheren Versuche eine Theorie der *Ueberschmelzung* und *Uebersättigung* gemäſs den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie, wie solche bezüglich der Wärmebewegung der Moleküle von Clausius (3) und von Pfaundler (4), bezüglich der Lösungen von Dossios (5), der Mitteltemperatur, der Molekular- und Atomtemperaturen von Naumann (6) näher ausgebildet worden sind. Derselbe leitet folgende Sätze ab: 1) Die nöthige Zeit zur freiwilligen Krystallisation einer Flüssigkeit im Zustande der Ueberschmelzung oder einer übersättigten Lösung muſs unter sonst gleichen Verhältnissen im Mittel um so kürzer sein, je niedriger die Temperatur ist; und für die übersättigten Lösungen ferner um so kürzer, je concentrirter die Lösung ist. 2) Diese mittlere Zeit muſs umgekehrt proportional sein der Menge des geschmolzenen Körpers oder der übersättigten Lösung. De Coppet hat betreffende Versuche über die freiwillige Krystallisation *übersättigter Lösungen von Natriumbromid* angestellt in einem Zimmer von ziemlich gleichmäſsiger Tempe-

(1) Ann. chim. phys. [5] **6**, 275 bis 289. — (2) Jahresber. f. 1872, 22. — (3) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von F. Zamminer f. 1857, 89. — (4) Jahresber. f. 1867, 81. — (5) Jahresber. f. 1867, 92. — (6) In der im Jahresber. f. 1867, 84 angeführten Abhandlung.

ratur. Die Lösungen befanden sich in zugeschmolzenen Glasröhren, welche nach eingetretener Krystallisation in Wasser von 50 bis 60° eingetaucht wurden, wodurch eine vollständige Zerstörung des Hydrats NaBr, $2 H_2O$ und Wiederauflösung eintrat. Erste Versuchsperiode : Versuchsreihe A, 64 Tage, mittlere Temperatur 11·05°, 23 Krystallisationen, Gesammtgewicht der Lösungen 97·3 g, mittlere Dauer der Uebersättigung 271 Tage für je 1 g; Versuchsreihe B, 62 Tage, Temperatur 11·15°, 30 Krystallisationen, Gesammtgewicht der Lösungen 132·4 g, mittlere Dauer der Uebersättigung 274 Tage für je 1 g. Zweite Versuchsperiode : Versuchsreihe A, 64 Tage, mittlere Temperatur 14·05°, 14 Krystallisationen, mittlere Dauer der Uebersättigung 1557 Tage für je 1 g; Versuchsreihe B, 62 Tage, mittlere Temperatur 14·15°, 9 Krystallisationen, mittlere Dauer der Uebersättigung 913 Tage für je 1 g. Dabei betrugen die täglichen Temperaturschwankungen im Mittel nur 0·8° und die Mitteltemperatur der Gesammtbeobachtungen der Reihe A 12·55°, es fanden im Ganzen in 128 Tagen 27 Krystallisationen statt, was eine mittlere Dauer der Uebersättigung von 461 Tagen für 1 g ergiebt. Die nämliche Reihe A hatte bei einer mittleren täglichen Temperaturschwankung von 6·3° und einer Mitteltemperatur von 14·95° in 31 Tagen 30 Krystallisationen geliefert, diefs ergiebt eine mittlere Dauer der Uebersättigung von 101 Tagen für 1 g. Letztere ist also $4^1/_2$ mal geringer, während der Theorie nach der Zustand der Uebersättigung wegen der höheren Mitteltemperatur länger hätte andauern sollen. Aber de Coppet (1) hat früher schon beobachtet, dafs übersättigte Lösungen viel leichter erstarren bei rascher Abkühlung, als bei langsamem und stetigem Eintritt der nämlichen Erkaltung.

D. Gernez (2) und Lecoq de Boisbaudran (3) haben Ihren (4) Streit über *übersättigte Lösungen* insbesondere bezüglich der Chromalaunlösungen fortgesetzt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 22. — (2) Compt. rend. [illegible], 1332. — (3) Compt. rend. [illegible], 321, 393. — (4) Jahresber. f. 1874, 42.

Lecoq de Boisbaudran (1) hat durch Versuche mit *Chrom-Kalialaun* und *Thonerde-Ammoniakalaun* gezeigt, dafs isomorphe Körper auf *übersättigte Lösungen* nur beim Ueberschreiten einer gewissen Concentrationsgrenze wirken, unterhalb welcher sich Verschiedenheiten zeigen, welche den von Ihm (2) zwischen den verschiedenen Flächen des nämlichen Krystalls nachgewiesenen vergleichbar sind.

Nach D. Gernez (3) findet aus einer *übersättigten Gaslösung* in einem von anhängender Luft gehörig gereinigten Gefäfs die Gasentwicklung ohne sichtbare Blasenbildung nur von der Oberfläche aus und nur sehr langsam statt. Die Uebertragung von Schicht zu Schicht geht dabei so langsam vor sich, dafs mit *Kohlensäure* unter einem Druck von ungefähr 2·5 atm gesättigtes Wasser in einem offenen Rohr bei 8° in der 10 cm unter der Oberfläche befindlichen Schichte noch nach 14 Tagen übersättigt war, und dafs eine oberhalb 2·5 atm gesättigte Lösung in der Leere der Quecksilberluftpumpe keine Gasblasenbildung im Inneren und nur die Maximalspannung des Wasserdampfs bei der Versuchstemperatur zeigte. Führt man aber in diese Lösung eine Gasatmosphäre ein durch Einsenken von Platinschwamm oder Mangandioxyd, so entsteht ein lebhaftes Aufschäumen wie bei heftigem Sieden und alle Flüssigkeit oberhalb des porösen Körpers wird gewaltsam in die Höhe geschleudert, während unterhalb desselben sich keine einzige Gasblase entwickelt. — In ähnlicher Weise verhalten sich übersättigte Lösungen von *Ammoniak* (4) und anderen Gasen, wie Gernez durch nähere Beschreibung der angestellten Versuche nachweist.

Ch. Tomlinson (5) wiederholt für die Entbindung von Gasen aus Lösungen durch feste Körper Seine (6) frühere Erklärung.

(1) Compt. rend. **80**, 888; N. Arch. ph. nat. **52**, 149; Bull. soc. chim. [2] **23**, 390. — (2) Dieser Ber. S. 1. — (3) Compt. rend. **80**, 44; Instit. 1875, 228; vgl. Jahresber. f. 1866, 55. — (4) Siehe auch S. 46. — (5) Phil. Mag. **48**, 385; **49**, 302; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 487. — (6) Jahresber. f. 1867, 91.

D. Gernez (1) macht unter Bezugnahme auf Seine (2) früheren Mittheilungen auf Analogien aufmerksam zwischen der *Entwicklung von Gasen aus ihren übersättigten Lösungen* und der *Zersetzung gewisser explosiver Körper*. Insbesondere beschreibt Er folgenden neuen Versuch : In eine Glasröhre von 6 mm bis 20 mm Durchmesser, welche man nach einander mit Kalilauge, destillirtem Wasser und Alkohol gewaschen hat, bringt man eine Schichte von 5 bis 10 cm destillirten Wassers, welches man zur Entfernung von suspendirtem Staub filtrirt hat. Man kühlt auf 0° ab und läſst abgekühlte Untersalpetersäure einfallen, welche an der Glaswand ohne Gasentwicklung hinabgleitet und am Boden der Röhre sich als blaue Flüssigkeit ansammelt, welche man als *salpetrige Säure* betrachtet, während Salpetersäure im Wasser gelöst ist. Die nach einigen Minuten aus der Kältemischung genommene Röhre kann von der umgebenden Luft eine Temperatur von 15° annehmen, ohne daſs sich aus dem Inneren der Flüssigkeit eine einzige Gasblase entwickelt. Ebensowenig tritt eine Wirkung ein, wenn man auf die Oberfläche der unteren Flüssigkeit einen Platindraht einführt, welcher während mehrerer Minuten in siedendes Wasser getaucht worden war. Bringt man aber das andere Ende des Platindrahts, welches nicht von der anhängenden Luftschicht befreit worden war, in Berührung mit der salpetrigen Säure, so tritt sofort eine reichliche Entwicklung von Stickstoffoxyd ein, die beim Zurückziehen des Drahts plötzlich aufhört und beim Wiedereinsenken wieder beginnt. Dabei beladet sich das Wasser mit einer neuen Menge Salpetersäure. Diese Zersetzung vollzieht sich heftiger beim Einführen einer kleinen Luftkugel am verengten und vorher durch Erwärmen von der an der Oberfläche anhaftenden Luft befreiten Ende einer Glasröhre. Es kann dann die Wirkung selbst bei 0° beobachtet werden. Ganz entsprechende Erscheinungen hinsichtlich der Gasentwicklung zeigt unter gleichen Umständen eine in der Kälte gesättigte

(1) Instit. 1875, 5. — (2) Jahresber. f. 1866, 55.

Ammoniaklösung, wenn sie durch Temperaturerhöhung z. B. auf 20° in den Zustand der Uebersättigung gekommen ist. Demnach hält es Gernez nicht für statthaft die besprochene, unter Wärmeentbindung vor sich gehende chemische Zersetzung der salpetrigen Säure und des Wasserstoffsuperoxyds (1) einer besonderen katalytischen Kraft zuzuschreiben.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

Hirn (2) erwähnt, daſs der erste Band Seines Werks „l'Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur", welches sich von jeder Hypothese über die Natur der Wärme freihält, die Darlegung und Entwicklung der beiden Grundsätze der *Thermodynamik* und unter Anderem die Theorie der (vollkommenen) Gase, der gesättigten und der überhitzten Dämpfe enthält.

H. W. Fabian (3) weist Fritsch (4) gegenüber nach, daſs die Anwendung der *lebendigen Kraft* in der mechanischen Wärmetheorie genau so berechtigt ist wie diejenige der mechanischen Arbeit.

C. Szily (5) hat den *zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie* ohne jede weitere Hypothese direct aus dem ersten Satze allein abgeleitet, also wäre die Wärmetheorie auf den einzigen allgemeinen Grundsatz der Erhaltung der Energie gegründet.

A. J. v. Oettingen (6) hat eine Abhandlung über „Temperatur und Adiabate" veröffentlicht, welche sich hauptsächlich auf die Deutung des zweiten Hauptsatzes der *mechanischen Wärmetheorie* und auf die aus demselben zu ziehenden Schlüsse

(1) Jahresber. f. 1866, 56. — (2) Compt. rend. **80**, 1578. — (3) Pogg. Ann. **156**, 326 bis 334. — (4) Jahresber. f. 1874, 59. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 154 bis 167. — (6) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 83 bis 134.

bezieht. Derselbe hält die Sätze von W. Thomson (1) über das allmähliche Schwinden aller thermischen Ungleichheiten und von R. Clausius (2) über das Streben nach einem Maximum der Entropie für bestreitbar.

J. Puluj (3) giebt die Beschreibung und Theorie eines Apparats zur Bestimmung des *mechanischen Wärmeäquivalents*, der zu Demonstrationen in Vorlesungen diente und dessen Bestandtheile sind : Eine Schwungmaschine mit verticaler Spule, ein Calorimeter zur Messung der Wärme, welche in demselben durch Reibung erzeugt wird, und eine Hebelvorrichtung zur Messung der in die Wärme umgesetzten Arbeit. Als arithmetisches Mittel aus 57 Werthen einer Versuchsreihe erhielt Puluj (4) für das mechanische Wärmeäquivalent die Zahl 426·7 mit dem mittleren Fehler ± 5·9.

J. Weinberg (5) behandelt die Anwendung des mechanischen *Wärme*äquivalents auf *Molekular*kräfte, Molekulargröfse und Molekulardistanz.

G. Hinrichs (6) hat auf Grund Seiner (7) über die molekulare Rotation der Moleküle entwickelten Anschauungen die atomistische Structur der Moleküle des *Benzols* und des *Terebens* $C_{10}H_{16}$ betrachtet und unter Zuhilfenahme der spec. Wärmen deren Trägheitsmomente berechnet. In gleicher Weise hat Derselbe (8) die Trägheitsmomente des *Toluols* und seiner *Chlorderivate* abgeleitet, denen gemäfs Er (9) die zugehörigen *Siedepunkte* berechnet.

Ein von D. Draper angegebenes *Thermometer* aus einem auf einen Messingstreifen aufgenieteten Streifen von Hartgummi soll (10) als bewährtes selbstregistrirendes Instrument seit Lan-

(1) Jahresber. f. 1852, 78. — (2) Pogg. Ann. 1865, **125**, 400; vgl. auch Jahresber. f. 1871, 63; f. 1873, 115. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 677 bis 686. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 53 bis 60. — (5) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **6**, 586 bis 607; Ergänzungsbd. **7**, 312 bis 330. — (6) Compt. rend. **80**, 47. — (7) Jahresber. f. 1873, 10. — (8) Compt. rend. **80**, 565. — (9) Compt. rend. **80**, 766. — (10) Dingl. pol. J. **215**, 187 nach Scientific American 1874, 372.

gem in dem meteorologischen Observatorium im Centralpark in New-York in Anwendung sein. Kohlrausch (1) verband Hartgummi mit einem Elfenbeinstreifen.

W. H. Cripps (2) beschreibt ein continuirliches selbstregistrirendes *Thermometer*.

L. Pfaundler (3) bespricht die Theorie von *Differential-Luftthermometern* mit capillaren Manometerröhren, welche Er seit einigen Jahren in Ausführung gebracht hat, um die Abhängigkeit des Berthelot'schen (4) Luftthermometers vom Barometerstand zu eliminiren. Das Gemeinschaftliche dieser Instrumente ist Folgendes: In dem Raume, dessen Temperatur gemessen werden soll, befindet sich das Glasgefäfs V; dasselbe communicirt mittelst eines senkrecht stehenden capillaren Manometerrohres mit einem zweiten Gefäfse V', dessen Temperatur anderweitig bekannt ist, eventuell auch constant erhalten wird. Bei 0° enthalten die Gefäfse V und V' Luft von bestimmtem Druckverhältnifs. So lange diese Füllung erhalten und die Temperatur in V' dieselbe bleibt, ist dann die zu messende Temperatur allein bestimmt durch die Höhendifferenz h der beiden Quecksilbersäulen. Es läfst sich nun leicht eine allgemeine Formel ableiten, welche auf alle hierher gehörigen Thermometer pafst, deren einzelne Formen sie als specielle Fälle enthält. Es sei:

t die zu bestimmende gewöhnliche Temperatur des Gefäfses V,
T " " " absolute " " " V,
t' die bekannte gewöhnliche Temperatur des Gefäfses V',
T' " " absolute " " " V',
P der Gasdruck bei 0° im Gefäfse V (in Millimetern),
P' " " " " " " V' " "
h die bei t° beobachtete Höhendifferenz der Quecksilbersäulen.

Das Zeichen von h soll positiv genommen werden, wenn der Druck der Quecksilbersäule auf die Luft in V gerichtet ist.

(1) In der im Jahresber. f. 1873, 55 angeführten Abhandlung. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 23, 384. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, Dec.-Heft. — (4) Jahresber. f. 1867, 38.

Man hat dann : $P(1 + \alpha t) = P'(1 + \alpha t') + h$, woraus in Celsiustemperaturen :

$$t = \frac{P'}{P} t' + \frac{1}{\alpha P} h + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{P'}{P} - 1\right),$$

oder in absoluten Temperaturen noch einfacher :

$$T = \frac{P'}{P} T' + \frac{1}{\alpha P} h.$$

Da $\frac{P'}{P}$, $\frac{1}{\alpha P}$ und $\frac{1}{\alpha} \left(\frac{P'}{P} - 1\right)$

constante Gröfsen sind, welche so lange dieselben bleiben, als man an der Füllung des Instrumentes keine Aenderung vornimmt, so erhellt, dafs die zu messende absolute Temperatur sich einfach als die Summe zweier Glieder darstellt, deren eines der absoluten Temperatur des Raumes V', das andere der Höhendifferenz h proportional ist. Nach der vorstehenden Formel ist in allen Fällen die Empfindlichkeit des Instruments, d. i. der für 1° Temperaturerhöhung eintretende Zuwachs von h allein von P abhängig, mithin ganz in der Willkür des Constructeurs gelegen. Pfaundler erörtert eingehend die einzelnen Constructionen und Füllungsverhältnisse : $P \lesseqgtr P'$; $P < P'$; $P > P'$; $P' = 0$, sowie ihre Vor- und Nachtheile und specielle Anwendbarkeit.

D. Mendelejeff (1) hat ein empfindliches *Differentialthermometer* construirt, das Quecksilber enthält.

Nach C. Decharme (2) hängen die von Pouillet zur *Schätzung der Temperaturen* vorgeschlagenen *Glühfarben* der Metalle und insbesondere des Platins auch von der Dicke und der Anordnung des in die nämliche Flamme eingebrachten Metallfadens ab.

C. W. Siemens (3) begründet und beschreibt ausführlich unter Beigabe von Abbildungen Sein (4) *elektrisches Pyrometer* und glaubt, dafs dasselbe für metallurgische Zwecke und für die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 539 (Corresp.). — (2) Instit. 1875, 54. — (3) Dingl. pol. J. **217**, 291 bis 297. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 53.

Beurtheilung von Feuerungsanlagen vom allergröſsten Nutzen werden könne.

Berthelot (1) beschreibt mehrere *calorimetrische Apparate*: 1) einen schraubenförmigen Rührer; 2) einen Kratzer zur Beschleunigung der Lösung fester Körper; 3) einen Cylinder (laboratoire) nebst Schlangenrohr und Recipient für chemische Vorgänge ohne directe Berührung mit dem Calorimeterwasser; 4) eine Vorrichtung für die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Sauerstoff; 5) eine solche für die Zersetzung des Ammoniumnitrits.

A. Schüller und V. Wartha (2) haben dem *Eiscalorimeter*, das nach Bunsen's (3) Construction die subtilste Wartung und zu seiner Instandhaltung bedeutende Mengen fast chemisch reinen Schnees bedarf, eine solche Einrichtung gegeben, daſs selbst bei Anwendung von ganz gewöhnlichem, mit Erde und Sand verunreinigtem Eise monatelang ungestört gearbeitet werden kann. Zur Beseitigung des störenden Einflusses der Capillarität wurde das Scalencalorimeter durch das Gewichtscalorimeter ersetzt. Die Mengen des bei den Versuchen durch eine eigenthümlich construirte, in ein mit Quecksilber gefülltes Glasnäpfchen eintauchende Spitze eingesaugten Quecksilbers werden durch Wägung des Glasnäpfchens bestimmt, wobei die Empfindlichkeit immer dieselbe bleibt.

G. Pisati und G. de Franchis (4) haben die *Ausdehnung des Phosphors* ausführlich untersucht. Der Schmelzpunkt wurde zu 44·4° bis 44·5°, der Siedepunkt bei 762 mm Druck zu 278·3° bestimmt. In den Tabellen für die spec. Gewichte finden sich z. B. folgende Zahlen:

fest			geschmolzen		
bei	0°	1·83676	bei	40°	1·74924
„	20	1·82321	„	100	1·69490
„	44	1·80681	„	200	1·60270
			„	280	1·52867.

(1) Ann. chim. phys. [5] **5**, 5. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1011. — (3) Jahresber. f. 1870, 80; f. 1871, 64. — (4) Gazz. chim. ital. 1874, 497 bis 536; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 70.

Das Volumverhältnifs zwischen festem und flüssigem Phosphor wurde bei 40° = 1·03446 und bei 44° = 1·0504 gefunden. H. Kopp (1) hatte früher für 44° = 1·0343 angegeben. Das Volum des festen Phosphors bei t° bezogen auf dasjenige bei 0° ist ausgedrückt durch

$$V_t = V_0 + 0{\cdot}000200\ t + 0{\cdot}000000115\ t^2;$$

das Volum des flüssigen zwischen 50° und 280° bezogen auf dasjenige bei 50°

$$V_t = V_{50} + 0{\cdot}0002969\ (t - 50) + 0{\cdot}0000002115\ (t - 50)^2.$$

Fester Phosphor zeigt für 1° den mittleren Ausdehnungscoëfficienten

$$K = 0{\cdot}0003674 + 0{\cdot}000000211\ t,$$

flüssiger von 50° an aufwärts

$$K = 0{\cdot}0005167 + 0{\cdot}000000870\ (t - 50).$$

Eine frühere Angabe von Schrötter (2), dafs der geschmolzene Phosphor bei 44° eine höhere Dichte habe als der feste bei 10° erklärt sich aus der unter Contraction vor sich gehenden theilweisen Umwandlung in rothen Phosphor, welche Pisati und Franchis möglichst verhütet haben.

C. Puschl (3) stellt unter Zugrundelegung der Versuche von Schmulewitsch (4) und von Exner (5) einige Betrachtungen an über die Volumveränderung des *Kautschuks* durch Wärme. — Derselbe (6) giebt mathematische Entwicklungen über den Einflufs von Druck und Zug auf die *thermischen Ausdehnungscoëfficienten* der Körper und über das bezügliche Verhalten von *Wasser* und *Kautschuk*.

D. Mendelejeff (7) hat in Gemeinschaft mit N. Kajander den *Ausdehnungscoëfficienten der Luft* bei einem Druck von 750 bis 770 mm zu α = 0·0036893 gefunden.

(1) Jahresber. f. 1855, 42. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 336. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 95. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 23. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 69, 102. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 245 bis 256. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1680 (Corresp.).

Croullebois (1) kommt zu dem Schlufs, dafs das Gesetz der *Ausdehnung überhitzter Wasserdämpfe* noch lange nicht erkannt ist.

W. Spring (2) hat der belgischen Academie eine Arbeit mitgetheilt über Ausdehnung und spec. Wärme schmelzbarer Legirungen und deren Beziehungen zu dem Gesetz der Wärmecapacität der Atome einfacher und zusammengesetzter Körper. Derselbe findet die Wärmecapacität in erster Linie von dem Volum abhängig, während die Temperatur an sich keinen eigenen Einflufs ausübe. Alles was die Dichte und den Aggregationsgrad der Moleküle eines Körpers erhöht, vermindert seine Wärmecapacität. Eine Temperatursteigerung vermindert die Dichte der Körper und erhöht insofern ihre Wärmecapacität.

Die schon besprochene Untersuchung von H. F. Weber (3) über die *spec. Wärme* der Elemente *Kohlenstoff, Bor* und *Silicium* ist jetzt auch in mehreren Zeitschriften (4) erschienen.

A. Schüller und V. Wartha (5) haben vermittels des von Ihnen (6) construirten Eiscalorimeters die *spec. Wärme* des destillirten *Zinks* zu 0·09393, diejenige der künstlichen *Titansäure* in zwei Versuchen zu 0·1785 und 0·1779 und diejenige des natürlichen *Rutils* zu 0·1737 gefunden.

Clarke (7) hat gefunden, dafs die *Molekularwärmen* ähnlicher Verbindungen nicht gleich sind, sondern ein wenig mit dem Molekulargewicht zunehmen.

A. Kundt und E. Warburg (8) haben für das *Quecksilbergas* die Schallgeschwindigkeit nach der von Kundt (9) früher angegebenen Methode der Staubfiguren ermittelt und daraus das Verhältnifs k der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum zu 1·67 gefunden, wenn k für Luft nach Röntgen (10) 1·405 genommen

(1) Compt. rend. **81**, 592. — (2) Instit. 1875, 237; in anderer Form unter Wiedergabe von beobachteten Zahlenwerthen Monit. scientif. [3] **5**, 844 bis 848. — (3) Jahresber. f. 1874, 63. — (4) Pogg. Ann. **154**, 367, 553; Phil. Mag. [4] **49**, 161, 276; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **54**, 406. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1016. — (6) Dieser Bericht S. 50. — (7) Instit. 1875, 29. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 945. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1873, 7. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1873, 56.

wurde. Setzt man die spec. Wärme c bei constantem Volum für Luft = 1, so folgt daraus für Quecksilber c = 0·60. Hiernach verhalte sich das Molekül des Quecksilbergases in Bezug auf seine theoretischen und mechanischen Eigenschaften genau wie ein materieller Punkt.

Alex. Naumann (1) macht darauf aufmerksam, dafs die von Kundt und Warburg gefundene Zahl für die spec. Wärme des Quecksilberdampfs genau der in Wärmeeinheiten angegebenen „Minimalgrenze der specifischen Wärme“ bei constantem Druck bezogen auf das von der Gewichtseinheit Luft erfüllte Volum entspreche, welche Er vor acht Jahren zu 0·17 bestimmte. — Gegenüber weiteren absprechenden Bemerkungen von Kundt und Warburg (2) klärt Naumann (3) die Bedeutung Seiner (4) damaligen Betrachtungen durch die wörtliche Wiedergabe folgender betreffenden Stelle Seiner (5) damaligen Abhandlung: „Die Anwendbarkeit der zur Berechnung der specifischen Wärme aufgestellten Gleichung $\gamma' = (n + 5) . 0{\cdot}034$ auf Körper mit einatomigen Molekülen — als welche Quecksilber und Cadmium gelten — erscheint zweifelhaft. Die betreffende Entscheidung hängt von der Beantwortung zweier Fragen ab. Bestehen die bis jetzt als einatomig bezeichneten Moleküle wirklich aus einem einzigen, seiner ganzen Masse nach gleichartigen Atom, und kann bei einem solchen Molekül überhaupt noch von einer von der Molekularbewegung zu sondernden selbständigen Atombewegung die Rede sein? Die erste Frage wenigstens läfst sich vorläufig nicht beantworten. Würde dieselbe bejaht und die zweite verneint, so ergiebt sich $\gamma' = 5 . 0{\cdot}034 = 0{\cdot}17$, zugleich als die *niederste denkbare specifische Wärme* für den Gaszustand. Jedenfalls wäre der experimentale Nachweis, dafs diese specifische Wärme dem Quecksilber oder Cadmium zukomme, der sicherste Beweis nicht nur dafür, dafs das Molekül beider Körper wirklich durch *ein* Atom gebildet

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1068. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1514. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 17. — (4) Jahresber. f. 1867, 61. — (5) Ann. Chem. Pharm. 142, 282.

wird, sondern auch dafür, dafs die Moleküle der meisten anderen unzerlegten Körper aus *zwei* Atomen, und nicht aus einem Vielfachen von zwei Atomen, zusammengesetzt sind, und dafs diejenigen des Phosphors und Arsens aus vier Atomen bestehen."

J. J. Müller (1) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich des *Verhältnisses der specifischen Wärmen* bei constantem Druck und bei constantem Volum. — A. Kurz (2) macht dazu einige Bemerkungen.

E. Herrmann (3) giebt mathematische Entwicklungen bezüglich der spec. Wärme und der wahren *Wärmecapacität* der Körper.

A. v. Littrow (4) hat die relative *Wärmeleitungsfähigkeit* verschiedener *Bodenarten* und den betreffenden Einflufs des Wassers untersucht. Die untersuchten Materialien geben ihrer gefundenen Wärmeleitungsfähigkeit nach in absteigender Folge nachstehende Reihe : 1. Wasser, 2. grober Diluvialmischsand, 3. Diluvialmischsand feineren Kornes, 4. grober Quarzsand (Krystallsand), 5. Tertiärsand feineren Kornes, 6. Melmlehm, 7. Auelehm, 8. Glimmersand, 9. Melmmergel, 10. Kalksand, 11. luftfeuchter gemeiner Mergel, 12. feinster Dolomitsand, 13. gemeiner Mergel (lufttrocken), 14. Sandmohr, 15. feinster Quarzsand, 16. gröberer Dolomitsand, 17. Röth, 18. geschlämmte Porcellanerde, 19. Eisenmohr, 20. Luft; ebenso die nassen Böden folgende Reihe : 1. Tertiärsand, 2. feinster Quarzstaub, 3. gemeiner Mergel, 4. geschlämmte Porcellanerde, 5. Kalksand, 6. Röthboden, 7. gröberer Dolomitsand, 8. Wasser, 9. Eisenmohrboden.

A. Kundt und E. Warburg (5) haben die *Wärmeleitung verdünnter Gase* gemessen durch die Abkühlungszeiten (60° — 20°) von Thermometern in verschiedenen Gefäfsen, welche mit *Kohlensäure*, *Luft* und *Wasserstoff* unter einem Quecksilberdruck

(1) Pogg. Ann. **154**, 113 bis 127. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 334 bis 336. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 134 bis 154. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 99 bis 151. — (5) Berl. Acad. Ber. 1875, 168; ausführlich Pogg. Ann. **156**, 177 bis 211.

von nur 1 mm bis 10 mm gefüllt waren. Innerhalb dieser Druckgrenzen war die Wärmeleitung vom Druck unabhängig.

	Wärmeleitungscoëfficient beobachtet	von Maxwell berechnet
Wasserstoff	1	1
Luft	0·187	0·141
Kohlensäure	0·082	0·108.

J. Stefan (1) hat ebenfalls das *Wärmeleitungsvermögen verschiedener Gase* bestimmt. Es wurde die Abkühlung eines Luft- oder Wasserstoffthermometers, dessen kupfernes Gefäfs von einem zweiten ähnlichen mit Ausschlufs jeder metallischen Berührung umgeben war, beobachtet, welche eintrat, wenn der Apparat, der in allen seinen Theilen die Zimmertemperatur besafs, in mit Wasser versetzten Schnee getaucht wurde. Für die Geschwindigkeiten, mit welchen sich das Thermometer abkühlte, wenn der Raum zwischen den beiden Kupfergefäfsen mit verschiedenen Gasen gefüllt wurde, wurden folgende Verhältnifszahlen gefunden :

Kohlensäure	0·64
Stickoxydul	0·66
Oelbildendes Gas	0·75
Kohlenoxyd	0·98
Luft	1·00
Sauerstoff	1·02
Sumpfgas	1·37
Wasserstoff	6·72.

J. Plank (2) hat im Anschlufs an die vorbesprochenen Stefan'schen Untersuchungen Versuche über das *Wärmeleitungsvermögen von Gasgemengen* angestellt. Die nachfolgende Tabelle giebt die Mittelwerthe der Beobachtungen bezogen auf atmosphärische Luft als Einheit.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 69. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 269 bis 282.

für	3 H + O	4·24
„	2 H + O	3·70
„	H + O	2·77
„	H + 2 O	2·08
„	H + 3 O	1·78
„	0·616 H + 0·384 CO_2	2·83
„	0·493 H + 0·507 CO_2	1·98
„	0·319 H + 0·681 CO_2	1·54
„	0·698 H + 0·302 CO_2	0·929
„	0·561 H + 0·439 CO_2	0·857.

L. Boltzmann (1) hat aus den Stefan'schen (2) Beobachtungen über die *Wärmeleitung der Gase* Rückschlüsse gezogen auf die Fortpflanzung der intramolekularen Bewegung. Maxwell setzte in Seinen Berechnungen wenigstens stillschweigend voraus, daſs sich die lebendige Kraft der intramolekularen Bewegung verhältniſsmäſsig gerade so schnell fortpflanzt, wie die der progressiven. Stefan (2) schloſs aus Seinen Versuchen, daſs die intramolekulare Bewegung sich nur in geringerem Maaſse, als es von Maxwell vorausgesetzt wurde, an der Wärmeleitung betheiligt. Die extremste Vorstellung in dieser Beziehung wäre die, daſs die intramolekulare Bewegung gar nicht zur Wärmeleitung beiträgt und diese nur durch die progressive Bewegung vermittelt wird. Unter dieser Voraussetzung würden sich die Gasmoleküle bei der Wärmeleitung wie einfache materielle Punkte verhalten. Nach den einschlägigen Berechnungen von Boltzmann liefert nach den bisher vorliegenden Beobachtungen die intramolekulare Bewegung zur Wärmeleitung nur $^{3}/_{13}$ des Betrags, welchen sie nach Maxwell's Hypothese liefern würde.

A. Winkelmann (3) leitet aus Versuchen über die *Wärmeleitung der Gase* die nachstehenden Werthe ab, bezogen auf Gramm, Secunde und Centimeter als Einheiten :

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 458 bis 470. — (2) Dieser Bericht S. 55. — (3) Pogg. Ann. **156**, 497 bis 531.

Luft	0·0000525
Wasserstoff	3324
Kohlensäure	317
Aethylen	414
Sumpfgas	647
Stickoxyd	460
Kohlenoxyd	510
Sauerstoff	563
Stickoxydul	363
Stickstoff	524.

Winkelmann (1) fand ferner durch Versuche über die *Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur* für *Luft* oder *Wasserstoff* $l_t = l_0 (1 + 0{\cdot}003616\ t)$. Die Wärmeleitung der *Kohlensäure* wächst schneller mit der Temperatur.

Nach Versuchen von Maquenne (2) ist das *Wärmeausstrahlungsvermögen der Blätter* fast gleich demjenigen des Kienrußes und für die dunkle Wärme gleich dem Emissionsvermögen. Daher würde die Bestimmung der auf den Blättern sich niederschlagenden Thaumenge mittels geschwärzter Pluviometer auszuführen sein.

J. L. Hoorweg (3) hat die *Diathermansie von feuchter Luft* untersucht. Er hält nach den erhaltenen Werthen den Streit zwischen Tyndall (4) und Magnus (5) für sehr natürlich. Eben so nothwendig als Tyndall in Folge von Vaporhäsion die Absorption des Wasserdampfs überschätzte, mußte Magnus wegen der Kürze Seiner Versuchsröhre Sich dieselbe bis auf's Unendliche verringert vorstellen. Hoorweg wählte zur Versuche in der freien Luft. Die Reihenfolge der zunehmenden Absorption der verschiedenen Dämpfe für verschiedene Wärmequellen ist verschieden, gerade wie es auch Tyndall gefunden hat :

(1) Naturwissenschaftl. Ges. zu Aachen, Sitzung vom 13. Dec. 1875. — (2) Compt. rend. 80, 1357. — (3) Pogg. Ann. 155, 385 bis 402. — (4) Jahresber. f. 1864, 24. — (5) Jahresber. f. 1866, 20.

Leslie'scher Würfel	Absorption	Erhitzte berufste Kupferplatte	Absorption	Erhitzter Ziegelstein	Absorption
Wasserdampf	1·7	Wasserdampf	2	Wasserdampf	2·3
Schwefelkohlenstoff	2·1	Schwefelkohlenstoff	5	Schwefelkohlenstoff	—
Alkohol	17	Schwefeläther	19·7	Alkohol	26
Methylalkohol	18	Alkohol	21	Schwefeläther	27·5
Schwefeläther	18	Methylalkohol	23	Ameisenäther	28·6
Ameisenäther	22·1	Ameisenäther	23·2	Essigäther	32·6
Essigäther	26·5	Essigäther	27	Methylalkohol	37
Total	100	Total	100	Total	100.

Ferner wurde für Dämpfe bestätigt, was bei festen und flüssigen Körpern schon lange bekannt war, dafs jede folgende Schicht mehr durchläfst als die vorigen :

Einflufs der Länge des aufsteigenden Luftstroms.

	Luftsäule von		
	9 cbm	50 cbm	100 cbm
Wasserdampf	unmerklich	1·6	2
Alkohol	9	17	21.

W. Crookes hat schon 1873 der Royal Society of London die Entdeckung einer *Anziehung und Abstofsung durch Wärmestrahlen* mitgetheilt (1). Er hatte gefunden, dafs sehr leicht beweglich aufgehängte Körper im luftverdünnten Raum durch Annäherung eines warmen Körpers angezogen, durch einen kalten abgestofsen werden; dafs diese Erscheinung aber bei weiterer Evacuirung von einem bestimmten, bei verschiedenen Körpern verschiedenen Verdünnungsgrad an in ihr Gegentheil umschlägt, so dafs bei der vollständigsten, dem Inductionsfunken undurchdringlichen Luftleere, wie sie mittels der Sprengel'schen Luftpumpe und Schmelzen von Natrium im Vacuum erlangt werden kann, jeder Körper durch einen genäherten wärmeren abgestofsen, durch einen kälteren angezogen wird. Weitere Versuche (2) mittels absorbirender Medien lehrten

(1) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 37; ausführl. Phil. Trans. **164**, 501; Chem. News **31**, 1, 11, 23, 33, 43, 58. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 373; Chem. News **31**, 189, 215; N. Arch. ph. nat. **52**, 141; Pogg. Ann. **156**, 488; Dingl. pol. J. **216**, 506; **218**, 495.

Crookes, dafs nicht nur die dunkeln, sondern auch die leuchtenden Wärmestrahlen, bis in die violette Spectralregion hinein, dieselben Wirkungen, wenn auch minder kräftig ausüben. Der geeignetste Apparat zur Demonstration dieser Abstofsungen ist das *Radiometer*. Die Anziehung bei unvollständiger Verdünnung erklärt Crookes als secundäre Wirkung des noch vorhandenen Gases. O. Reynolds (1) will in diesen Erscheinungen einen directen Beweis für die fortschreitenden Bewegungen der Gasmoleküle erkennen, was Crookes (2) zurückweist. Dewar und Tait (3) haben in einem mit Kohle sehr vollkommen evacuirten Raume (4) gezeigt, dafs die Abstofsung nur durch strahlende Wärme erzeugt wird und bringen eine Erklärung aus der dynamischen Gastheorie, die von der Reynolds'schen abweicht und sich auf die bei solcher Verdünnung sehr grofsen Molekularabstände (im Mittel = 4 dcm) stützt. F. Neesen's (5) Versuch, die Erscheinungen lediglich durch Luftströmungen zu erklären, dürfte für die Versuche im vollkommensten Vacuum als unzureichend erachtet werden.

Eine grofse Abhandlung von Berthelot (6) über *Lösungen von Säuren und Alkalien* behandelt die Einwirkung des Wassers auf Salpetersäure (7); die bestimmten Hydrate gelöster Säuren und Alkalien (8); die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung zwischen Wasserstoffsäuren und Wasser und Molekularvolume der Lösungen (9); die Constitution der gelösten Wasserstoffsäuren (10); die gegenseitige Verdrängung der Wasserstoffsäuren (11); die Einwirkung des Wassers auf Basen (12); die Constitution der gelösten Alkalien (13).

L. Pfaundler (14) hat die *beim Mischen von Schwefel-*

(1) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 401; Monit. scientif. [3] **5**, 555. — (2) Monit. scientif. [3] **5**, 649. — (3) N. Arch. ph. nat. **54**, 200 aus Nature, 1875, 217. — (4) Siehe oben S. 27. — (5) Pogg. Ann. **156**, 144. — (6) Ann. chim. phys. [5] **4**, 445 bis 587. — (7) Jahresber. f. 1874, 80. — (8) Jahresber. f. 1874, 84. — (9) Jahresber. f. 1873, 81. — (10) Jahresber. f. 1873, 40. — (11) Jahresber. f. 1873, 100. — (12) Jahresber. f. 1873, 88. — (13) Jahresber. f. 1873, 84. — (14) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 155 bis 178.

säure mit Wasser auftretenden Wärmen und Temperaturen untersucht. Die Wiederholung Seiner (1) älteren Messungen hat keine erheblich anderen Werthe geliefert, obgleich J. Thomsen (2) für Seine abweichenden Resultate auch den Anspruch grofser Genauigkeit erhebt.

Wärmeentwicklung beim Mischen des Schwefelsäuremonohydrats SO_3H_2O mit Wasser :

Anzahl der zugemischten Moleküle Wasser	Procentgehalt des entstandenen Hydrats	Wärme per Gramm Monohydrats	Wärme per Molekül (98 Gramm)	Wärme per Molekül nach Thomsen	Differenz zwischen Pfaundler und Thomsen	Wärme nach Favre et Quaillard	Differenz zwischen Pfaundler und Favre et Quaillard
$^1/_2$	91.588	37.41 cal	3666.18 cal	—	—	3544	122
1	84.483	69.14	6775.72	6272	504	6507	269
$1^1/_2$	78.400	88.57	8679.86	—	—	—	—
2	73.134	102.02	9997.96	9364	634	9751	247
$2^1/_2$	68.531	111.79	10955.42	—	—	—	—
3	64.474	120.25	11784.50	11108	677	11593	191
4	57.647	131.20	12857.60	—	—	12750	108
5	52.128	138.39	13562.22	13082	480	13642	—80
6	47.573	146.89	14395.22	—	—	14396	— 1
119	4.37	180.51	17689.98	—	—	—	—

Die vorstehenden Versuche werden, wenn n die Anzahl der zugemischten Wassermoleküle bezeichnet, von n = 1 ab bis n = 5 mit befriedigender Genauigkeit wiedergegeben durch die Gleichung

$$W_n = \frac{n}{n + 1{\cdot}588} \cdot 17920.$$

(1) Jahresber. f. 1869, 122. — (2) Jahresber. f. 1870, 127.

Temperaturerhebung beim Mischen des Schwefelsäuremonohydrats SO_3H_2O mit Wasser:

n	t	corrig. t	n	t	corrig. t
0·5	89.0°	82°	5	125.1°	121°
1	134.2	127	6	111.9	109
1·5	151.2	145	7	99.8	98
2	158.4	152	8	91.2	89
2·5	155.4	149	9	83.8	81
3	153.3	145	10	77.0	76
3·5	145.9	140			
4	138.7	133			

Der Berechnung von t liegt die Wärmecapacität der Hydrate bei gewöhnlicher Temperatur, von corrig. t die mit der Temperatur steigende Wärmecapacität zwischen 0° und 159° zu Grunde.

Die gröfste Temperaturerhöhung durch Mischen von Schwefelsäuremonohydrat mit Wasser beträgt hiernach 159° und entsteht beim Mengen von 1 Mol. SH_2O_4 mit 1·84 Mol. H_2O oder von 1 Gew.-Thl. Monohydrat mit 0·338 Gew.-Thl. Wasser.

L. Pfaundler (1) hat eine Arbeit veröffentlicht über *Kältemischungen* im Allgemeinen und insbesondere über jene aus *Schnee und Schwefelsäure*. Zur Beurtheilung des Werths einer Kältemischung mufs man kennen: 1) dasjenige Mischungsverhältnifs, welches die tiefste Temperatur hervorbringt und die Höhe dieses Minimums *(Intensität der Kältemischung)*; 2) für jede andere weniger niedere Temperatur das günstigste Mischungsverhältnifs, d. h. jenes, welches bei oder bis zu dieser Temperatur am meisten Wärme absorbiren kann, und die Menge der letzteren *(Abkühlungswerth der Mischung* für die betreffende Temperatur); 3) für praktische Verwendungen die äufserlichen Eigenschaften der Kältemischung, den Preis der Materialien, etwaige Wiederherstellungskosten, Transportabilität,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **LI**, 509 bis 587.

Compendiosität, Aufbewahrbarkeit. — Schnee entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure Wärme, mit verdünnter Säure Kälte. Zur Berechnung des Grenzpunkts der Concentration für diese entgegengesetzten Wirkungen, als auch des Maximums der Wärmeentwicklung, des Maximums der Temperatur, des erreichbaren Minimums derselben, der Maxima der bei verschiedenen Temperaturen absorbirbaren Wärmemengen und der diesen Bedingungen entsprechenden Mischungs- und Concentrationsverhältnisse müssen bekannt sein : 1) das empirische Gesetz für die Wärmeentwicklung beim Mischen der Schwefelsäurehydrate mit Wasser; 2) die Molekularwärmen der Schwefelsäurehydrate; 3) die Erstarrungstemperatur der Schwefelsäure bei verschiedenen Concentrationen; 4) die latente Schmelzwärme des Eises; 5) die spec. Wärme des Eises. Pfaundler hat nun die angedeuteten einzelnen Fragen gelöst unter Benutzung der für 1), 2) und 3) von Ihm (1) selbst gegebenen Werthe und der von Bunsen gegebenen Schmelzwärme 79·4 und der specifischen Wärme 0·5 des Eises. Da ein praktisches Bedürfniss besteht, die Schneemenge *s* zu kennen, welche eine gegebene Temperatur *t* hervorbringt mit der Säure von der für Kältemischungen günstigsten Concentration, und es auch interessiren dürfte, wie viel von dem Schnee gleich anfangs in Lösung geht, so hat Pfaundler eine Reihe dieser zusammengehörigen Werthe einer graphischen Interpolation entnommen und in abgerundeten Zahlen in der folgenden Tabelle zusammengestellt :

(1) Siehe diesen Bericht S. 28 und S. 59.

Gültig für Mischungen von $SO_4H_2 + 2{\cdot}874\ H_2O$ mit Schneeüberschufs.
Anfangstemperatur der Materialien 0°.

Anzahl Mol. Schnee auf 1 Mol. Säure s	Gleich anfangs gelöste Anzahl Moleküle Schnee $n - 2{\cdot}874$	Temperatur der entstandenen Mischung t	Endtemperatur der Mischung, nachdem aller Schnee gelöst τ	Abkühlungswerth der Mischung per Mol. für die Temperatur τ q
9·126	9·126	— 37°	— 37°	0 cal
10·5	9·3	— 36	— 30·2	2500
11·5	9·5	— 35	— 25	4000
13	9·7	— 34	— 21·5	7000
15	10	— 33	— 17·8	10000
16·5	10·2	— 32	— 16·5	11000
18·5	10·4	— 31	— 14·5	16000
21	10·6	— 30	— 12·4	20000
24	10·9	— 29	— 11	24000
26·5	11·1	— 28	— 9·5	27000
29·5	11·4	— 27	— 8·6	32000
32·5	11·7	— 26	— 7·8	37000
36	12	— 25	— 7·0	41000
40	12·4	— 24	— 5·5	46000
45	12·8	— 23	— 4·5	54000
50	13·2	— 22	— 3·9	61000
58	13·9	— 21	— 3·4	72000
66	14·4	— 20	— 3·1	83000
76	15	— 19	— 2·8	97000
87	15·7	— 18	— 2·5	114000
98	16·3	— 17	— 2·3	130000
109	17·1	— 16	— 2·1	145000

Um einen Körper auf τ^0 abzukühlen ist es am vortheilhaftesten, aus dem Hydrat $SO_4H_2 + 2{\cdot}874\ H_2O$ mit Schnee eine solche Mischung zu machen, dafs sie, nachdem aller Schnee geschmolzen ist, die Erstarrungstemperatur τ^0 besitzt. Sie hat dann im Anfang eine tiefere Temperatur t^0. Bis diese von t^0 auf τ^0 steigt mufs verhältnifsmäfsig sehr viel Wärme von der Mischung aufgenommen werden. Von τ^0 an aber genügt viel weniger Wärme um die Temperatur zu steigern. Die Menge Wärme nun, welche die Mischung absorbiren mufs, um von t^0

auf τ^0 zu steigen, ist der *Abkühlungswerth für die Temperatur* τ (für 1 Mol. angewandter Säure) und mit q bezeichnet.

E. J. Maumené (1) beobachtete beim Mischen von 50 g Olivenöl mit 10 cbcm kurz vorher zum Sieden erhitzter reiner *Schwefelsäure*, von welcher einige Cubikcentimeter abdestillirt waren, eine Temperaturerhöhung von 44°, während mindestens zwei Monate aufbewahrte Säure nur 34·5° gab. Ebenso gaben 50 cbcm gewöhnliches Wasser beim Mischen mit 10 cbcm frisch erhitzter Säure eine Temperaturerhöhung von 35 bis 36° und nur eine solche von 33° mit alter Säure. Hiernach ändere sich die Structur der Schwefelsäure bei der Siedehitze von 326°.

Berthelot (2) bespricht die Anwendung verschiedener Methoden zur Bestimmung der *Lösungswärme* von Niederschlägen und anderen wenig löslichen Körpern, nämlich die directe Lösung, die chemische Einwirkung einerseits auf den festen Körper und andererseits auf seine Lösung, die fractionirte Präcipitation, die doppelte Umsetzung in verschiedenen Lösungen.

J. Tollinger (3) hat eine Arbeit veröffentlicht über die beim Lösen des *salpeters. Ammoniaks* in Wasser auftretenden Wärmeerscheinungen und deren Verwerthung bei Verwendung dieses Salzes zu Kältemischungen. Als *spec. Wärme der Lösung* von 1 Mol. Salz in 100 Mol. Wasser oder von 1 Gew.-Thl. Salz in 22·5 Gew.-Thl. Wasser ergab sich 0·95955 zwischen 20° und 27° oder nahe 0·959 für gewöhnliche Temperatur; Thomsen (4) hatte gefunden 0·962, Winkelmann (5) 0·956. Als allgemeiner Ausdruck für die *Molekularwärme* von 1 Mol. Salz in m Mol. Wasser wird die Gleichung

$$S_m = \frac{786 + 854{\cdot}8\,m + 18\,m^2}{20 + m}$$

gegeben, oder einfacher für $m < 8 : S_m = 29{\cdot}6 + 17{\cdot}7\,m$, für $m > 8 : S_m = 20 + 17{\cdot}8\,m$. Die spec. Wärme des festen

(1) Compt. rend. **81**, 575; vgl. Jahresber. f. 1852, 745. — (2) Compt. rend. **81**, 1157. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 535 bis 577. — (4) Jahresber. f. 1870, 101. — (5) Jahresber. 1873, 63.

Salzes wurde nach früheren Untersuchungen Tollinger's (1) zu 0·429 genommen. Die Bestimmung der *Lösungswärme* (2) *bei verschiedenen Temperaturen* führte für die Gewichtseinheit und das Molekül (80) zu den Gleichungen :

$$w_t = 84{\cdot}23 - 0{\cdot}408\ t \text{ und } W_t = 6738 - 32{\cdot}6\ t.$$

Diejenige Wärmemenge, welche bei der Lösung von 1 Mol. Salz in m Molekülen Wasser bei der Temperatur t absorbirt wird, ist durch die allgemeine Gleichung ausgedrückt :

$$W_{(mt)} = \frac{25342 + 7091\ m}{9 + m} - t\ \frac{39{\cdot}6\ m - 48}{20 + m}.$$

Für die *Gefrierpunktserniedrigung* τ leiten sich aus den ausgeführten Bestimmungen die Gleichungen ab :

$$\tau = -\ 0{\cdot}388\ pr - 0{\cdot}0015\ \overline{pr}^{2} \text{ oder } \tau = -\ \frac{149 + 0{\cdot}5\ m}{2{\cdot}7 + m},$$

worin pr den Procentgehalt an Salz und m wieder die Anzahl Moleküle H_2O auf 1 Mol. NH_4NO_3 bedeuten. — Bezüglich der *Löslichkeit* des Salzes ergeben die Untersuchungen für die Temperatur des Sättigungspunktes ϑ die Gleichungen :

$$\vartheta = -\ 88{\cdot}5 + 1{\cdot}64\ pr \text{ und } \vartheta = \frac{335{\cdot}5 - 88{\cdot}5\ m}{4{\cdot}44 + m}. -$$

Das erreichbare *Temperaturminimum* wird durch den Erstarrungs- und Sättigungspunkt nach unten begrenzt, also durch $\tau = \vartheta$ gegeben, wofür nach obigen Ausdrücken für beide Größen m = 5·82. Setzt man diesen Werth ein, so ist $\tau = \vartheta = -\ 17{\cdot}5^{0}$. — Das günstigste Mischungsverhältniſs für die Abkühlung eines Körpers bis zu einer bestimmten Temperatur entspricht derjenigen Concentration, welche bei der gewünschten Endtemperatur gerade die Sättigung ergiebt. — Für die praktische Anwendung von *Kältemischungen* aus Wasser oder Schnee und salpeters. Ammoniak hat Tollinger zwei Tabellen gemäſs den angedeuteten Gesichtspunkten berechnet.

(1) Jahresber. f. 1870, 112. — (2) Vgl. Winkelmann, Jahresber. f. 1873, 63 u. Thomsen, Jahresber. f. 1873, 66.

Bei Verwendung von Schnee kommt die Molekularschmelzwärme = 1440 cal und die Molekularwärme 34 des Eises noch in Berücksichtigung.

Fr. Guthrie (1) hat Sich durch zahlreiche Versuche von der Identität der Temperatur der Bildung eines *Kryohydrats* (2) mit der bei Mischung von *Salz und Eis* entstehenden überzeugt und ferner beobachtet, daſs von ähnlichen Salzen dasjenige sich mit den wenigsten Wassermolekülen zu einem Kryohydrat vereinigt, welches bei der Benutzung zu einer Kältemischung die gröſste Kälte erzeugt. Die nachstehende Tabelle faſst die Ergebnisse für die einzelnen Salze zusammen. Sie enthält unter 2) die niedrigste Temperatur, welche sich beim Mischen von Salz mit Eis erhalten läſst; unter 4) das Molekularverhältniſs zwischen wasserfreiem Salz und dem Wasser seines Kryohydrats (Wasserwerth, Aquavalent) :

Salzformel	Temperatur der Kältemischung von Salz u. Eis	Erstarrungstemperatur des Kryohydrats	Molekularverhältniſs	Procentgehalt an wasserfreiem Salz im letzterstarrten Antheil d. Kryohydrats	Procentgehalt an wasserfreiem Salz im vorletzterstarrten Antheil d. Kryohydrats
1)	2)	3)	4)	5)	6)
NaBr	— 28°	— 24°	8·1	41·33	41·61
NH_4J	— 27	— 27·5	6·4	55·49	57·6
NaJ	— 26·5	— 15	5·8	59·45	59·39
KJ	— 22	— 22	8·5	52·07	51·72
NaCl	— 22	— 22	10·5	23·60	
$SrCl_2 + 6 H_2O$	— 18	— 17	22·9	27·57	27·5
$(NH_4)_2SO_4$	— 17·5	— 17	10·2	41·70	42·2
NH_4Br	— 17	— 17	11·1	32·12	32·17
NH_4NO_3	— 17	— 17	5·72	43·71	43·26
$NaNO_3$	— 16·5	— 17·5	8·13	40·80	41·3
NH_4Cl	— 16	— 15	12·4	19·27	19·27
KBr	— 13	— 13	13·94	32·15	31·80
KCl	— 10·5	— 11·4	16·61	20·03	20·07
K_2CrO_4	— 10·2	— 12	18·8	36·27	36·41

(1) Phil. Mag. [4] 49, 1 bis 20, 206 bis 218, 266 bis 276; im Ausz. Chem. News 31, 49. — (2) Vgl. Guthrie, Jahresber. f. 1874, 41.

Salzformel	Temperatur der Kältemischung von Salz u. Eis	Erstarrungstemperatur des Kryohydrats	Molekularverhältnifs	Procentgehalt an wasserfreiem Salz im letzterstarrten Antheil d. Kryohydrats	Procentgehalt an wasserfreiem Salz im vorletzterstarrten Antheil d. Kryohydrats
1)	2)	3)	4)	5)	6)
$BaCl_2 + 2 H_2O$	— 7·2	— 8	37·8	23·2	24·0
$Sr(NO_3)_2$	— 6	— 6	33·5	25·99	25·91
$MgSO_4 + 7 H_2O$	— 5·3	— 5	23·8	21·86	
$ZnSO_4 + 7 H_2O$	— 5	— 7	20·0	30·84	
KNO_3	— 3	— 2·6	44·6	11·20	
Na_2CO_3	— 2·2	— 2	92·75	5 97	
$CuSO_4 + 5 H_2O$	— 2	— 2	43·7	16·89	
$FeSO_4 + 7 H_2O$	— 1·7	— 2·2	41·41	16·92	17·35
K_2SO_4	— 1·5	— 1·2	114·2	7·80	7·5
$K_2Cr_2O_7$	— 1	— 1	292·0	5·30	
$Ba(NO_3)_2$	— 0·9	— 0·8	259·0	5·30	
$Na_2SO_4 + 10 H_2O$	— 0·7	— 0·7	165·6	4·55	
$KClO_3$	— 0·7	— 0·5	222·0	2·93	2·88
$AlNH_4(SO_4)_2 + 12 H_2O$	— 0·4	— 0·2	261·4	4·7	4·2
$HgCl_2$	— 0·2	— 0·2	450·0	3·24	3·29.

Guthrie (1) hat auch die Wirkung von Salzmischungen als Kryogene untersucht. Bei gleicher Base oder gleicher Säure liegt der Erstarrungspunkt der Mischung zwischen denjenigen der Bestandtheile und ebenso die Temperatur als Kryogen. Werden Salze mit verschiedenen Säuren und Basen gemischt, so tritt theilweise Umsetzung ein unter Bildung von zwei neuen Salzen. So erstarrt eine gesättigte Lösung einer Mischung von Kaliumnitrat und Natriumsulfat bei — 5°, wie eine Mischung von Natriumnitrat und Kaliumsulfat, während Natriumnitrat bei — 17° Erstarrung zeigt.

H. Meidinger (2) berichtet über die Fortschritte in der künstlichen *Erzeugung von Kälte und Eis.* Die Physik lehrt drei Mittel kennen, durch welche eine Erniedrigung der Temperatur, und wenn dieselbe in intensivem Grade stattfindet und

(1) Chem. News **31**, 137. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 471 bis 478; **218**, 49 bis 58, 140 bis 148, 230 bis 243.

auf Wasser übertragen wird, eine Eisbildung hervorgerufen werden kann : die Auflösung oder Verflüssigung fester Körper (Salze), die freiwillige Verdampfung von Flüssigkeiten und die Ausdehnung (Expansion) gasförmiger Körper. Jedes dieser Mittel hat in der Praxis Verwendung gefunden. Das erste : die Auflösung zur Temperaturerniedrigung von kleinen Massen in einfachen, nicht continuirlich wirkenden Apparaten; die beiden anderen Mittel : die Verdampfung und die Expansion zur eigentlichen Fabrikation von Eis in ununterbrochener Weise in complicirten Maschineverbindungen. Meidinger schildert eingehend die Entwickelung der Eisfabrikation nach allen ihren Richtungen.

Nach thermischen Untersuchungen von Berthelot und Louguinine (1) liefert 1 Mol. gelöster *Citronensäure* $C_6H_8O_7$ bei Zusatz von 3 Aeq. Natron 38760 cal, also dreimal so viel als mit 1 Aeq. Natron, welches 12600 cal giebt, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Thomsen (2). Bei Anwendung einer concentrirten Säurelösung giebt das vierte Aeq. Natron + 780 cal, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder absorbirt werden. Die Citronensäure fungirt daher als dreibasische Säure und einatomiger Alkohol $C_6H_6(H_2O)(O_2)_3$. Die sauren Eigenschaften bestehen bei jeder Verdünnung, während die Alkoholate der Alkalien durch genügenden Wasserzusatz zerstört werden (3). Daher läfst sich die Citronensäure mit Baryt und Lackmus titriren, wie Berthelot und Péan de Saint-Gilles (4) gezeigt haben. Die Citronensäure giebt mit 3 Aeq. Ammoniak 33990 cal, mit 3 Aeq. Baryt einen Niederschlag und 42720 cal. Die Einwirkung von Ammoniak auf Mono- und auf Dinatriumcitrat beweist die Bildung gelöster Doppelsalze, aus welchen durch Natron das Ammoniak vollständig verdrängt wird. Die Chlorwasserstoffsäure und die Salpetersäure verdrängen ganz oder nahezu die Citronensäure, welche ihrerseits die Essigsäure austreibt.

(1) Compt. rend. **81**, 909 bis 915. — (2) Jahresber. f. 1870, 118, 123. — (3) Ann. chim. phys. [4] **29**, 297, 324. — (4) Ann. chim. phys. [3] **65**, 402; auch Jahresber. f. 1862, 625.

Berthelot und Louguinine (1) haben umfassende thermische Untersuchungen über die *Phosphorsäure* angestellt. Außer der Einwirkung von Natron, deren Werthe mit den Messungen von Graham (2) und von Thomsen (3) übereinstimmen, wurde diejenige der flüchtigen und schwächeren Base Ammoniak, und diejenige von Baryt, welche Base unlösliche Salze bildet, untersucht. Ferner wurde die Wirkung von Wasser und mehrerer Säuren von verschiedener Stärke auf Mono-, Di- und Triphosphate beobachtet. Auch wurden diesen thermischen Untersuchungen gewöhnliche alkalimetrische Prüfungen beigefügt. Es ergab sich der Schlufs, dafs die 3 Aequivalente an Basen sich in verschiedener Weise mit der Phosphorsäure vereinigen: das erste ist der Base der Nitrate und Chloride vergleichbar, das zweite derjenigen der Carbonate und Borate, das dritte der Base der alkalischen Alkoholate. Die Phosphorsäure ist keine dreibasische Säure im Sinne der Citronensäure, indem das dritte Aequivalent einer löslichen Base von der Phosphorsäure durch die schwächsten Einwirkungen und selbst durch Verdünnung getrennt wird und das dritte Aequivalent Ammoniak sich nicht mit derselben verbindet oder damit verbunden bleibt. Die Phosphorsäure ist aber auch keine zweibasische Säure im Sinne der Schwefelsäure, Oxalsäure oder Weinsäure. Denn gemäfs der alkalimetrischen Prüfung wird das zweite Aequivalent Base nicht durch Phosphorsäure neutralisirt und kann vollständig durch Salzsäure und Salpetersäure und wenigstens theilweise durch Essigsäure abgetrennt werden. Die Neigung der Phosphorsäure zur Bildung basischer Verbindungen scheint sich nach den Beobachtungen mit alkalischen Erden selbst über 3 Aequivalente hinaus zu erstrecken.

W. Louguinine (4) kam durch Untersuchungen über die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Kaliumsalze einiger *fetten Säuren* in Lösungen zu folgenden Ergebnissen:

(1) Compt. rend. **81**, 1011 bis 1017 u. 1072 bis 1078. — (2) Ann. chim. phys. 1845, [3] **13**, 216. — (3) Jahresber. f. 1870, 119, 123. — (4) Compt. rend. **80**, 568; Chem. Centr. 1874, 264.

	Neutralisationswärme durch Kali
1 Mol. Ameisensäure (Berthelot)	13300 cal
„ Essigsäure „	13400
„ Buttersäure (Louguinine)	14300
„ Isobuttersäure „	14300
„ Valeriansäure aus Baldrian (Louguinine)	14400
„ „ durch Oxydation „	14500
„ Trimethylessigsäure (Louguinine)	13900

Berthelot (1) hat für die fünf ersten Glieder der *Säuren der Fettreihe* die Neutralisationswärmen (durch Natron, Baryt und Ammoniak), die Beständigkeit der Salze bei Gegenwart von Wasser und die gegenseitige Verdrängung untersucht. Nachstehend sind neben den allgemeinen Haupttresultaten nur wenige der beobachteten Zahlenwerthe mitgetheilt.

CH_2O_2 (1 Aeq. in 2 l)	+	$^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 2 l)	. . .	+ 13380 cal
$C_2H_4O_2$ „	+	„ „	. . .	+ 13330
$C_2H_4O_2$ „	+	NH_3 „	. . .	+ 11900
C_2HO_2 „	+	$^1/_2$ BaO (verdünnt)	. . .	+ 13400
$C_3H_6O_2$ (1 Aeq. in 4 l)	+	„ „	. . .	+ 13400
$C_4H_8O_2$ „	+	$^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 4 l)	. . .	+ 13660
$C_5H_{10}O_2$ (1 Aeq. in 5 l)	+	„ (1 Aeq. in 5 l)	. . .	+ 13980

Bei Abwesenheit von Wasser und für den festen Zustand ergaben sich bei der Bildung der Salze nach der Gleichung :



$$C_nH_{2n}O_2 + ROH = C_nH_{2n-1}RO_2 + H_2O$$

nachstehende Werthe :

	alle Körper fest	Säure u. Wasser flüssig
$CHNaO_2$ . . .	+ 22600 . .	+ 23500
$C_2H_3NaO_2$ . . .	+ 18300 . .	+ 19000
$C_4H_7NaO_2$ . . .	— . .	+ 18300
$C_5H_9NaO_2$ . . .	— . .	+ 15900.

Ferner für das Natriumtriacetat :



$3\,C_2H_4O_2$ (flüssig) + NaOH (fest) = Triacetat (fest) + Wasser (flüssig) . . . + 28700

$2\,C_2H_4O_2$ „ + $C_2H_3NaO_2$ (fest) = Triacetat (fest) . . . . . + 9700.

(1) Ann. chim. phys. [5] 6, 325 bis 352; Compt. rend. 80, 592, 700; Bull. soc. chim. [2] 23, 290; Chem. Centr. 1875, 267, 297.

Diese Wärmeentbindung bei der Bildung der festen sauren Salze, welche mit steigendem Atomgewicht der Säuren abnimmt, kommt bei der gegenseitigen Verdrängung der fetten Säuren in Lösungen mit in's Spiel.

Die Lösungen der Salze der fetten Säuren geben bei weiterem *Verdünnen* eine geringe Wärmeentbindung, die sich besonders für das butters. und das valerians. Natron bei schon vorhandener starker Verdünnung noch zeigt; ferner entsteht eine etwas gröfsere durch Zusatz von etwa $^1/_6$ Aeq. freier gelöster Säure, welche diejenige bei Zusatz von etwa $^1/_6$ Aeq. gelöster Base übertrifft, besonders bei der Valeriansäure :

$C_4H_7NaO_2$	(1 Aeq. in 1·6 l)	+ 1·6 l Wasser . .	+ 190
„	(1 Aeq. in 2 l)	+ 2 l „ . .	+ 160
„	(1 Aeq. in 4 l)	+ 4 l „ . .	+ 110
„	(1 Aeq. in 6 l)	+ 6 l „ . .	+ 80.

	Wirkung d. reinen Wassers
$C_4H_7NaO_2$ (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_4 \frac{Na_2O}{2}$ (1 Aeq. in 4 l) . . + 270	+ 40 — 10 = 30
„ „ + $\frac{Na_2O}{2}$ „ . . + 280	+ 160 — 20 = 140
$C_4H_7NaO_2$ (1 Aeq. in 4 l) + $^1/_4 C_4H_8O_2$ (1 Aeq. in 4 l) . . + 190	+ 50 + 30 = 80
„ „ + $^3/_4 C_4H_8O_2$ „ . . + 310	+ 120 + 60 = 180.

Die Wärmeentbindung durch einen *Ueberschufs an Base* oder an Säure ist gröfser für das Butyrat und Valerat als für das Acetat und Formiat; daher steigt die in den vorstehenden Zahlenwerthen sich kund gebende Zersetzung der neutralen Salze der Fettsäuren durch Wasser mit dem Atomgewicht der das Salz bildenden Säure. Da ferner die Wärmeentbindung durch etwas *überschüssige Säure* gröfser ist als durch eine ihr äquivalente Menge überschüssiger Base, so wird auf eine mit der Zersetzung durch Wasser gleichzeitig vor sich gehende Bildung von saurem Salz hingewiesen. — Die *gegenseitige Verdrängung* der fetten Säuren ergiebt sich nun beispielsweise durch die nachstehenden Beobachtungen :

$C_4H_7NaO_2$ (1 Aeq. in 4 l)	+ $^1/_4 C_2H_4O_2$	(1 Aeq. in 4 l) . . .	+ 80
$C_4H_7NaO_2$ (1 Aeq. in 8 l)	+ $C_2H_4O_2$	„ . . .	+ 0
$C_2H_3NaO_2$ „	+ $C_4H_8O_2$	„ . . .	+ 400.

Bei der ersten Beobachtung überwiegt die Wärmeentbindung bei der Bildung des sauren Butyrats über die Bindung bei der theilweisen Verdrängung der Buttersäure. Die beiden letzten Beobachtungen zeigen, unter Berücksichtigung der Wärmeentbindungen bei der einfachen Verdünnung der angewandten Paare (+ 140 und + 80), daſs in beiden Fällen eine Theilung unter die beiden Säuren statt hat unter Bildung von sauren Salzen. Die sauren Salze der fetten Säuren unterliegen in noch viel höherem Grade als die Disulfate der zersetzenden Einwirkung des Wassers.

Berthelot (1) bespricht die allgemeineren Ergebnisse der seitherigen Untersuchungen über die *Constitution gelöster Salze und Säuren.* Die relative Stärke der Säuren und der Basen kann geschätzt werden nach dem verschiedenen Zersetzungsgrad der Salze durch wachsende Wassermengen, welcher durch Entbindung oder Bindung von Wärme sich kund giebt. Die in geeigneten Wassermengen gelösten *starken Säuren* und *starken Basen* bilden bei der Vereinigung zu gleichen Aequivalenten neutrale beständige Salze unter Entbindung einer für die verschiedenen Säuren und Basen dieser Klasse nahezu gleichen Wärmemenge, welche sich kaum ändert durch weiteren Zusatz von Wasser oder einer mit der vorhandenen identischen oder von ihr verschiedenen Base. Hierhin gehören die *Chloride, Nitrate und neutralen Sulfate der fixen Alkalien.* Zum Unterschied hiervon bilden die *schwachen Säuren* selbst mit den starken Basen durch Wasser zersetzbare Salze. Diese Zersetzung nimmt zu mit der Wassermenge und ab mit der Menge überschüssiger Base oder Säure. Der Verlauf dieser Zersetzung ist nicht immer der gleiche. Bald nimmt dieselbe zu, sei es unbegrenzt sei es bis zu einer bestimmten Grenze, mit dem Wasserzusatz, wie die Beobachtungen an den *Boraten, Carbonaten, Cyaniden, Sulfiden, Phenaten* der Alkalien und selbst an den *Acetaten, Butyraten, Valerianaten*, welche den Uebergang zwischen den

(1) Compt. rend. 81, 844.

Salzen der starken Säuren und denjenigen der schwachen Säuren bilden, lehren. Bald ist im Gegentheil die Zersetzung des neutralen Salzes fast vollständig durch den ersten Wasserzusatz, so dafs das Thermometer sofort eine Wärmebindung anzeigt, welche der Wärmeentbindung bei der anfänglichen Bildung des neutralen Salzes nahezu gleichkommt : so bei den *Alkoholaten* der Alkalien, die sich vom gewöhnlichen Alkohol, dem Mannit, dem Glycerin u. s. w. (1) ableiten. Die zersetzende Wirkung des Wassers tritt bei Salzen der *schwachen Basen*, wie der Metalloxyde, selbst mit starken und noch mehr mit schwachen Säuren (2) deutlich hervor. Die *Ammoniaksalze* mit starken Säuren geben schon einige Anzeigen von Zersetzung, welche sich vielmehr mit schwachen Säuren äufsert. So wird das neutrale Carbonat und das Phenat des Ammoniaks viel rascher durch Wasser zersetzt, als die Carbonate und Phenate der fixen Alkalien, und es findet zwischen gelösten Alkalicarbonaten und dem Nitrat, Chlorid, Sulfat des Ammoniaks eine doppelte Umsetzung unter Bildung von Ammoniumcarbonat und Vereinigung der starken Base mit der starken Säure zu dem beständigsten Salz (3) statt. — Berthelot geht noch näher auf den Einflufs ein, welchen das vorbesprochene Verhalten der Salze gegen Wasser z. B. auf die Bildung unlöslicher Salze durch doppelte Umsetzung, sowie auf die Farbenreactionen der Säuren und Salze ausübt.

H. Lescoeur (4) weist nach, dafs trotz der gröfseren von Berthelot (5) beobachteten Bildungswärme der Formiate die *Ameisensäure* von der *Essigsäure* aus ihren Verbindungen in mitunter beträchtlichen, mit dem Ueberschufs der zugesetzten Essigsäure wachsenden Mengen verdrängt wird, und zwar selbst in der Kälte, und dafs die Gegenwart von Wasser hierauf keinen bemerkenswerthen Einflufs ausübt.

(1) Ann. chim. phys. [4] **29**, 291 u. 461; [5] **6**, 83. — (2) Ann. chim. phys. [4] **29**, 458, 467, 474; **30**, 145. — (3) Das. [4] **29**, 503. — (4) Compt. rend. **80**, 563; Bull. soc. chim. [2] **23**, 259. — (5) Jahresber. f. 1874, 304; dieser Ber. S. 70.

Berthelot (1) hat die *Vertheilung einer Säure zwischen mehreren Basen* in Lösungen aus thermochemischen Beobachtungen erschlossen. Ammoniak wurde in gelösten Salzen vollständig ersetzt durch Natron oder Kali bei 23·5° :



NH_3, HCl (1 Aeq. in 2 l) + $^1/_2\,Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) . . . +1070 cal
NH_3 . + NaCl „ . . . — 50

Bei der nämlichen Temperatur und gleicher Concentration beträgt der Unterschied der Neutralisationswärmen 1120 cal. Sonach nimmt das Natron eine äquivalente Menge Säure vollständig oder nahezu vollständig in Beschlag. Ein Ueberschufs von Ammoniak, von Natron, von Chlorammonium oder von Chlornatrium ändert nichts an diesem Resultat. — Nach weiteren weniger einfachen thermischen Untersuchungen von Berthelot verdrängt die fast unlösliche Base Kalk in Lösungen von Chlorammonium eine äquivalente Menge Ammoniak.

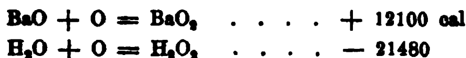
H. Hübner und H. Wiesinger (2) haben Sich nach Ausschütteln der wässerigen Lösungen von *nitrobenzoës. Baryum* und *Benzoësäure* mit Chloroform oder Benzol durch die Thatsache überrascht gefunden, dafs eine schwache Säure eine stärkere in Lösungen zu einem Theil aus einem Salz austreiben kann und dafs wahrscheinlich die Menge der abgeschiedenen stärkeren Säure von der Menge der vorhandenen schwächeren Säure abhängig ist. — L. Pfaundler (3) bemerkt, dafs Er diese Frage für längst entschieden und auch für vollkommen aufgeklärt halte. — Hübner (4) antwortet.

Berthelot (5) hat Seine (6) Arbeit über die *Verbindungswärmen der Oxyde des Stickstoffs* ausführlich veröffentlicht. Den früher mitgetheilten, auf die Gasform sich beziehenden Werthen sind noch folgende beigefügt :

(1) Compt. rend. **80**, 1564; 1564; Chem. Centr. 1875, 521; Ann. chim. phys. [5] **6**, 442; Bull. soc. chim. [2] **24**, 102. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 466. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 658. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 806. — (5) Ann. chim. phys. [5] **6**, 145 bis 208. — (6) Jahresber. f. 1874, 112, 218, 220, 221.

	flüssig	fest	flüssiges Hydrat	verd. wässerige Lösung
$N_2 + O = N_2O$	18600	—	—	—
$N_2 + O_3 = N_2O_3$	—	—	—	51800
$N_2 + O_4 = N_2O_4$	40000	—	—	—
$N_2 + O_5 = N_2O_5$	39800*	31600	29200	14800.

Berthelot (1) hat für die *Bildungswärmen* von *Baryumhyperoxyd* und von *Wasserstoffhyperoxyd* folgende Werthe gefunden :



$BaO + O = BaO_2$ . . . . + 12100 cal

$H_2O + O = H_2O_2$ . . . . — 21480

Die Umwandlungswärme des Baryumhyperoxyds in gelöstes Baryumchlorid beträgt + 22000 cal, übersteigt also die bei der gleichzeitigen Bildung von Wasserstoffhyperoxyd absorbirte Wärmemenge.

Berthelot (2) hat Seine (3) Arbeit über die *Bildungswärmen von Cyanverbindungen* ausführlich veröffentlicht.

L. **Troost** und P. **Hautefeuille** (4) schließen aus den bei Einwirkung von feuchtem Quecksilberdichlorid beobachteten Wärmeentwicklungen : daſs die *Kohleeisen* sich unter Wärmebindung aus den Elementen bilden, wonach Guſseisen unter die explosiven Körper oder die Lösungen einzureihen sei; daſs *Kohlemangan* sich unter starker Wärmeentbindung bilde und in dieser Beziehung Mn_3C den beständigsten Verbindungen der Mineralchemie vergleichbar sei; daſs die Verbindungen von *Eisen, Mangan und Kohle* ebenfalls von einer groſsen Wärmeentbindung begleitet seien und demnach die *Manganeisen* wahre Verbindungen seien; daſs die Bildung von *Kieseleisen* aus Eisen und krystallisirtem Silicium keine Wärmewirkung ergiebt für die bei den metallurgischen Producten vorkommenden Verbindungsverhältnisse; daſs *Kieselmangane* sich unter starker Wärmentbindung bilden und daher sehr beständige Verbindungen dar-

(1) Ann. chim. phys. [5] 6, 209 bis 214. — (2) Ann. chim. phys. [5] 5, 433 bis 493. — (3) Jahresber. f. 1874, 118. — (4) Compt. rend. 80, 964; 81, 264; Dingl. pol. J. 216, 274.

stellen; dafs die beiden Metalloïde Kohlenstoff und Silicium hinsichtlich ihrer Einwirkung auf das Eisen sich so verhalten, als ob sie sich in diesem Metalle lösten.

J. Thomsen (1) kam durch thermochemische Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Chlors, des Broms und des Jods sowie über die Säuren des Phosphors und des Arsens zu den nachverzeichneten Ergebnissen (2) :

Unterchlorige Säure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(Cl_2, O)	— 18040 cal	gasförmiges Anhydrid
(Cl_2O, Aq)	+ 9440	Absorptionswärme
(Cl_2, O, Aq).	— 8600	
(Cl, O, H, Aq)	+ 29880	
(ClOHAq, NaOHAq)	+ 9980	Neutralisation.
(2 $\overline{Na}$Aq, Cl_2, O)	+ 11860	

Chlorsäure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(Cl, O_5, Aq)	— 20480	Bildung des Anhydrids in wässeriger Lösung
(Cl, O_3, H, Aq)	+ 23940	
($\overline{K}$Aq, ClO_3HAq)	+ 13760	Neutralisationswärme
(KCl, O_3)	— 9770	
(K, Cl, O_3)	+ 95840	kryst. ClO_3K
($KClO_3$, Aq)	— 10040	Lösungswärme
(HClAq, O_3)	— 15380	Oxydation von HCl in wässeriger Lösung
(KClAq, O_3)	— 15370	Oxydation von KCl in wässeriger Lösung.

Bromsäure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(Br_2, O_5, Aq)	— 43520	Bildung des Anhydrids in wässeriger Lösung
(Br, O_3, H, Aq)	+ 12420	Bildung der gelösten Säure aus den Elementen
(BrHAg, O_3)	— 15960	Oxydationswärme des HBr
($\overline{K}$Aq, BrO_3HAq)	+ 13750	Neutralisationswärme.

(1) J. pr. Chem. [2] **11**, 133 bis 185. — (2) Bezüglich der Bedeutung der Zeichen siehe Jahresber. f. 1872, 64 u. 95 und Jahresber. f. 1871, 103.

Jodsäure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(J_2, O_5)	+ 44860 cal	Bildung des Anhydrids aus den Elementen
(J_2, O_5, Aq)	+ 43070	desgl. in wässeriger Lösung
(J_2O_5, Aq)	— 1790	latente Lösungswärme
(J, O_3, H)	+ 57880	Bildung der Säure aus den Elementen
(J, O_3, H, Aq)	+ 55710	desgl. in wässeriger Lösung
(JO_3H, Aq)	— 2170	latente Lösungswärme
(J_2O_5, H_2O)	+ 2540	Hydratbildung aus dem Anhydrid
$(JHAq, O_3)$	+ 42540	Oxydation von wässeriger Jodwasserstoffsäure
$(\bar{K}Aq, JO_3HAq)$	+ 13810	Neutralisationswärme.

Ueberjodsäure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(J, O_6, H_5)	+ 185780	Bildung des Anhydrids aus den Elementen
(JO_6H_5, Aq)	— 1380	latente Lösungswärme
(J, O_6, H_5, Aq)	+ 184400	Hydrat in wässeriger Lösung
(J, O_4, H, Aq)	+ 47680	Hydrat aus den Elementen gebildet
$(JHAq, O_4)$	+ 34510	Oxydation von JHAq
$(JO_6H_5Aq. \bar{K}Aq)$	+ 5150	Neutralisation (1).
$(JO_6H_5Aq, 2\bar{K}Aq)$	+ 26590	Neutralisation (1).

Phosphorsäure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(P, O_4, H_3)	+ 302600	kryst. Säure
"	+ 300080	geschmolzene Säure
(P, O_4, H_3, Aq)	+ 305290	gelöste Säure
(PO_4H_3, Aq)	+ 2690	kryst. Säure } Lösungswärme.
	+ 5210	geschmolz. Säure } Lösungswärme.

Unterphosphorige Säure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(P, O_2, H_3)	+ 139970	kryst. Säure
"	+ 137660	geschmolzene Säure
(P, O_2, H_3, Aq)	+ 139800	gelöste Säure
(PO_2H_3, Aq)	— 170	kryst. Säure } Lösungswärme.
	+ 2140	geschmolz. Säure } Lösungswärme.

(1) Jahresber. f. 1873, 100.

Phosphorige Säure.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.	
(P, O_3, H_3)	+ 227700 cal	kryst. Säure	
"	+ 224680	geschmolzene Säure	
(P, O_3, H_3, Aq)	+ 227570	gelöste Säure	
(PO_3H_3, Aq)	— 130	kryst. Säure	Lösungswärme.
	+ 2940	geschmolzene Säure	

J. Thomsen (1) ist durch thermochemische Untersuchungen über die Verbindungen von *Metallen* zu den in den nachfolgenden Tabellen verzeichneten Hauptergebnissen gelangt :

Lithium.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
Wässerige Lösungen	(Li, O, H, Aq)	117440 cal	Hydrat
	(Li_2, O, Aq)	166520	Oxyd
	(Li_2, O, SO_3Aq)	197810	Sulfat
	(Li, Cl, Aq)	102250	Chlorid
	(Li, Cl, Aq)	8440	Lösungswärme
Festes Salz	(Li, Cl)	93810	wasserfreies Salz.

Natrium.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
	(Na, O, H)	102030	Hydrat
Wässerige Lösungen	(Na, O, H, Aq)	111810	Hydrat
	(Na, S, H, Aq)	60450	Sulfhydrat
	(Na_2, O, Aq)	155260	Natron
	(Na_2, O, SO_3Aq)	186640	Sulfat
	(Na, O, Cl, Aq)	83810	unterchlorigs. Salz
	(Na, Cl, Aq)	96510	Chlorid
	(Na, Br, Aq)	85580	Bromid
	(Na, J, Aq)	70800	Jodid
Kryst. Salze	(Na, Cl)	97690	Chlorid
	(Na, Br)	85730	Bromid
	(Na, J)	69080	Jodid.

(1) J. pr. Chem. [2] **11**, 233 bis 288, 402 bis 430; **12**, 85 bis 123, 271 bis 294.

Kalium.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
	(K, O, H)	104000 cal	Hydrat
Wässerige Lösungen	(K, O, H, Aq)	116460	Hydrat
	(K, S, H, Aq)	65100	Sulfhydrat
	(K_2, O, Aq)	164560	Oxyd
	(K_2, O, SO_3Aq)	195850	Sulfat
	(K, O_3, Cl, Aq)	85800	Chlorat
	(K, Cl, Aq)	101170	Chlorid
	(K, Br, Aq)	90230	Bromid
	(K, J, Aq)	75020	Jodid
Kryst. Salze	(K, O_3, Cl)	95840	Chlorat
	(K, Cl)	105610	Chlorid
	(K, Br)	95310	Bromid
	(K, J)	80130	Jodid.

Ammoniak, Ammonium.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
Gas	(N, H_3)	26710	Ammoniakgas
Wässerige Lösungen	(N, H_3, Aq)	35150	Ammoniakwasser.
	(N, H_4, O, H, Aq)	103510	Hydrat
	(N, H_4, S, H, Aq)	50600	Sulfhydrat
	(N, H_4, Cl, Aq)	86740	Chlorid
	(N, H_4, Br, Aq)	75800	Bromid
	(N, H_4, J, Aq)	60580	Jodid
Kryst. Salze	(N, H_4, S, H)	53850	Sulfhydrat
	(N, H_4, Cl)	90620	Chlorid
	(N, H_4, Br)	80180	Bromid
	(N, H_4, J)	64130	Jodid.

Magnesium.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
Feste Körper	(Mg, O, H_2O)	148960	Oxydhydrat
	(Mg, O_2, H_2)	217320	Hydrat
	(Mg, Cl_2)	151010	Chlorid
Lösungen	($MgCl_2$, Aq)	35920	Lösungswärme
	(Mg, Cl_2, Aq)	186930	Chlorid
	(Mg, O, SO_3Aq)	180180	Sulfat.

Aluminium.

Reaction	Wärmeentwicklung.
(Al_2, O_3, 3 H_2O)	388800 cal
(Al, O_3, H_3)	296940
(Al_2, Cl_6)	321870
(Al_2Cl_6, Aq)	153690
(Al_2, Cl_6, Aq)	475560
(Al_2, O_3, 3 SO_3Aq)	451770.

Quecksilber.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
Feste Körper	(Hg_2, O)	42200 cal	Oxydul
	(Hg, O)	30660	Oxyd
	(Hg_2, Cl_2)	82550	Chlorür
	(Hg_2, Br_2)	68290	Bromür
	(Hg_2, J_2)	48440	Jodür
	(Hg, Cl_2)	63160	Chlorid
	(Hg, Br_2)	50550	Bromid
	(Hg, J_2)	34310	Jodid
	(Hg, Br_4, K_2)	242400	Kaliumquecks.-Bromid
Wässerige Lösungen	$(Hg_2O, 3\,NO_3HAq)$	5790	Neutralisation
	$(Hg_2, O, 3\,NO_3HAq)$	47990	Oxydation
	$(HgCl_2, Aq)$	— 3300	Lösungswärme
	$(HgBr_4K_2, Aq)$	— 9750	Lösungswärme
	$(HgCl_2, K_2Cl_2Aq)$	— 1330	Auflösung des Quecksilberhaloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds
	$(HgBr_2, K_2Br_2Aq)$	+ 1640	Auflösung des Quecksilberhaloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds
	(HgJ_2, K_2J_2Aq)	+ 3450	Auflösung des Quecksilberhaloïds in einer Lösung des Kaliumhaloïds
	(Hg, Cl_2, Aq)	59860	gelöstes Chlorid
	(HgO_2, Cl_2H_2Aq)	18920	Neutralisation.

Mangan.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen
Feste Körper	(Mn, Cl_2)	111990	Wasserfreies Chlorür
	(Mn, O, H_2O)	94770	Oxydulhydrat
	(Mn, O_2, H_2O)	116280	Superoxydhydrat
	(Mn_2, O_8, K_2)	389650	Kaliumpermanganat
	$(Mn, O_2, SO_2, 4\,H_2O)$	190810	Kryst. Sulfat aus Metall, Sauerstoff, schwefliger Säure u. Wasser
	$(Mn, O_2, SO_2, 5\,H_2O)$	192540	Kryst. Sulfat aus Metall, Sauerstoff, schwefliger Säure u. Wasser
Lösungen	$(MnCl_2, Aq)$	16010	Lösungsw. des Chlorürs
	$(MnSO_4 . 4\,H_2O, Aq)$	1770	„ d. Sulfats mit $4\,H_2O$
	$(MnSO_4 . 5\,H_2O, Aq)$	40	„ „ „ „ $5\,H_2O$
	$(Mn_2O_8K_2, Aq)$	— 20790	„ des $Mn_2O_8K_2$
	$(\overline{\overline{Mn}}, SO_3Aq)$	26480	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats
	$(\overline{\overline{Mn}}, H_2Cl_2Aq)$	22950	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats
	(Mn, O, SO_3Aq)	121250	Sulfat in wässeriger Lösung
	(Mn, Cl_2, Aq)	128000	Chlorür
	$(2\,\overline{\overline{Mn}}, O_5, 2\,\overline{K}Aq)$	14760	$Mn_2O_8K_2$ aus Oxydulhydrat gebildet
	$(2\,\overline{\overline{\overline{Mn}}}O, O_3, 2\,\overline{K}Aq)$	— 28260	$Mn_2O_8K_2$ aus Hyperoxydhydrat gebildet.

Zink.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
Feste Körper	(Zn, O)	85430 cal	Zinkoxyd
	(Zn, O, H_2O)	82680	Zinkoxydhydrat
	(Zn, Cl_2)	97210	Zinkchlorid
	(Zn, O_2, SO_2, $7H_2O$)	181660	Zinksulfat
Lösungen	($ZnCl_2$, Aq)	15630	Lösungsw. des Chlorids
	($ZnSO_4 . \dot{H}_2^7$, Aq)	— 4240	„ des kryst. Sulfats
	(Zn, Cl_2, Aq)	112840	Chlorid in wässeriger Lösung
	(Zn, O, SO_3Aq)	106090	Sulfat „ „ „
	(ZnO, SO_3Aq)	20660	Neutralisation des Anhydrids
	($\overline{Zn}$, SO_3Aq)	23410	Neutralisation des Hydrats.
	($\overline{Zn}$, $2HCl$Aq)	19880	
	($\overline{Zn}$, $2C_2H_4O_2$Aq)	18030	

Cadmium.

	Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
Feste Körper	(Cd, Cl_2)	93240	Wasserfreies Chlorid
	(Cd, O, H_2O)	65680	Oxydhydrat
	(Cd, O_2, SO_2, $^8/_3H_2O$)	158290	Krystallisirtes Sulfat
Lösungen	($CdCl_2$, Aq)	3010	Lösungswärme des Chlorids
	($CdSO_4 . {^8/_3}H_2O$, Aq)	2540	„ „ Sulfats
	(Cd, Cl_2, Aq)	96250	Bildung von Chlorid und Sulfat in wässeriger Lösung
	(Cd, O, SO_3Aq)	89500	
	($\overline{Cd}$, SO_3Aq)	23820	Neutralisationsw. f. Schwefels.
	($\overline{Cd}$, H_2Cl_2Aq)	20290	„ f. Chlorwasserstoffs.
	($\overline{Cd}$, N_2O_5Aq)	20320	„ f. Salpetersäure
	($\overline{Cd}$, S_2O_5Aq)	20360	„ f. Unterschwefels.

Eisen.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(Fe, Cl_2)	82050 cal	Bildung der Chloride aus den Elementen
(Fe_2, Cl_6)	192060	
($2FeCl_2$, Cl_2)	27960	Sesquichlorid aus Protochlorid gebildet
(Fe, O, H_2O)	68280	Bildung der Hydrate aus Metall, Sauerstoff und Wasser
(Fe_2, O_3, $3H_2O$)	191130	
($2\overline{Fe}$, O)	54570	Oxydation des Oxyduls zu Oxydhydrat
($FeCl_2$, Aq)	17900	Lösungswärme der beiden Chloride und des Protosulfats
(Fe_2Cl_6, Aq)	63360	
($FeSO_4 . 7H_2O$, Aq)	— 4510	
($\overline{Fe}$, SO_3Aq)	24920	Neutralisationswärme des Oxydulhydrats in wässeriger Lösung.
($\overline{Fe}$, $2HCl$Aq)	21390	

Eisen.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
$(2\,\overset{\equiv}{Fe},\ 3\,SO_3Aq)$	33750 cal	Neutralisationswärme des Oxydhydrats in wässeriger Lösung.
$(2\,\overset{\equiv}{Fe},\ 6\,HClAq)$	33450	
$(2\,\overset{\equiv}{Fe},\ N_2O_5Aq)$	33600	
$(2\,\overset{\equiv}{Fe},\ Cl_2O_5Aq)$	31200	
$(2\,\overset{\equiv}{Fe},\ 2\,C_2H_4O_2Aq)$	23970	
$(Fe,\ Cl_2,\ Aq)$	99950	Bildung der Chloride in wässeriger Lösung.
$(Fe_2,\ Cl_6,\ Aq)$	255420	
$(2\,FeCl_2Aq,\ Cl_2)$	55520	
$(Fe,\ O,\ SO_3Aq)$	93200	Bildung der Sulfate in wässeriger Lösung.
$(Fe_2,\ O_3,\ 3\,SO_3Aq)$	224880	

Blei.

$(Pb,\ O)$	50300	
$(Pb,\ Cl_2)$	82770	
$(Pb,\ Br_2)$	64450	
$(Pb,\ J_2)$	39670	
$(Pb,\ O_2,\ SO_2)$	145130	
$(Pb.\ O_2,\ N_2O_4)$	109470	
$(PbO,\ 2\,HCl)$	56830	
$(PbO,\ 2\,HBr)$	65630	
$(PbO,\ 2\,HJ)$	69810	
$(PbO,\ 2\,HClAq)$	22190	Die Bleihaloïde sind als vollständig gefällt vorausgesetzt.
$(PbO,\ 2\,HBrAq)$	25750	
$(PbO,\ 2\,HJAq)$	31390	
$(PbO,\ SO_3Aq)$	23500	Das Sulfat völlig niedergeschlagen.
$(PbO,\ N_2O_5Aq)$	17770	
$(PbO,\ 2\,HClAq)$	15390	Das Chlorid und Bromid bleibt in der Lösung.
$(PbO,\ 2\,HBrAq)$	15710	
$(PbO,\ 2\,C_2H_4O_2Aq)$	15460	
$(Pb,\ O,\ SO_3Aq)$	73800	Das Sulfat völlig niedergeschlagen.
$(Pb,\ O,\ N_2O_5Aq)$	68070	
$(Pb,\ O,\ 2\,C_2H_4O_2Aq)$	65760	
$(Pb,\ Cl_2,\ Aq)$	75970	Das Chlorid und Bromid als Lösung.
$(Pb,\ Br_2,\ Aq)$	54410	
$(PbN_2O_6,\ Aq)$	— 7600	
$(PbCl_2,\ Aq)$	— 6800	
$(PbBr_2,\ Aq)$	— 10040	

Thallium.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(Tl_2, O)	42240 cal	Metall und Sauerstoff.
(Tl_2, O, H_2O)	45470	Metall, Sauerstoff und Wasser.
(Tl_2, O_3, 3 H_2O)	86010	
(Tl, Cl)	48580	Metall, Chlor, Brom und Jod.
(Tl, Br)	41295	
(Tl, J)	30180	
(Tl, O, H)	56915	Metall, Sauerstoff und Wasserstoff.
(Tl, O, NO_2)	60140	Metall, Sauerstoff und gasförmige Untersalpetersäure oder schweflige Säure.
(Tl_2, O_2, SO_2)	149900	
(Tl_2O, H_2O)	3230	Hydratbildung.
(Tl, O, H, Aq)	53760	Es bildet sich Oxydul als wässerige Lösung.
(Tl_2, O, Aq)	39160	
(Tl_2, O, N_2O_5Aq)	66540	Die Salze werden aus Metall, Sauerstoff und verdünnter Säure gebildet.
(Tl_2, O, SO_3Aq)	70290	
(Tl, Cl, Aq)	38480	Es bildet sich eine Lösung der Haloïdverbindung aus Metall, Chlor, Brom oder Jod und Wasser.
(Tl, Cl_3, Aq)	89000	
(Tl, Br_3, Aq)	56180	
(Tl, J_3, Aq)	10550	
(Tl_2O, O_2, 3 H_2O)	43770	Anhydrid } wird durch Sauerstoff und
(TlOH, O, H_2O)	20270	Hydrat } Wasser zu Oxydhydrat.
(TlOHAq, O)	23425	Oxydation der wässerigen Lösung.
(2 TlOHAq, H_2SO_4Aq)	31130	
(TlOHAq, HNO_3Aq)	13690	
(TlOHAq, HClAq)	13760	Wenn kein Chlorür sich niederschlägt.
(TlO_3H_3, 3 HBrAq)	30570	Derselbe Werth wird für Chlorwasserstoffsäure gelten.
(TlOHAq, HClA)	23860	Die Haloïdverbindungen werden als vollständig gefällt angenommen.
(TlOHAq, HBrAq)	27510	
(TlOHAq, HJAq)	31610	
(Tl_2O, 2 HClAq)	44640	
(Tl_2O, 2 HBrAq)	51940	
(Tl_2O, 2 HJAq)	60140	
(Tl_2O, 2 HCl)	79280	
(Tl_2O, 2 HBr)	91820	
(Tl_2O, 2 HJ)	98560	
(Tl_2O, Aq)	— 3080	Lösungswärmen.
(TlOH, Aq)	— 3155	
($TlNO_3$, Aq)	— 9970	
(Tl_2SO_4, Aq)	— 8280	
(TlCl, Aq)	— 10100	

Kupfer.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen.
(Cu_2, O)	40810 cal	
(Cu_2, Cl_2)	65750	
(Cu_2Br_2)	49970	
(Cu_2J_2)	32520	
(Cu_2O, 2 HCl)	49300	
(Cu_2O, 2 HBr)	60640	
(Cu_2O, 2 HJ)	72150	
(Cu_2O, 2 HClAq)	14660	
(Cu_2O, 2 HBrAq)	20760	
(Cu_2O, 2 HJAq)	33730	
(Cu, O)	37160	Wasserfreies Oxyd.
(Cu, Cl_2)	51630	Wasserfreies Chlorid.
($CuCl_2$, Aq)	11080	Lösungswärme des Chlorids.
(Cu, Cl_2, Aq)	62710	Bildung der Kupfersalze in wässeriger Lösung.
(Cu, Br_2, Aq)	40830	
(Cu, J_2, Aq)	10410	
(Cu, O, SO_3Aq)	55960	
(Cu, O, N_2O_5Aq)	52410	
(CuO, SO_3Aq)	18800	Neutralisationswärmen.
(CuO, N_2O_5Aq)	15250	
(CuO, 2 HClAq)	15270	
(CuO, 2 $C_2H_4O_2$Aq)	13180	

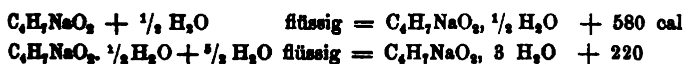
Silber.

(Ag_2, O)	5900	
(Ag, Cl)	29380	
(Ag, Br)	22700	
(Ag, J)	13800	
(Ag, O, NO_2)	31730	
(Ag_2, O_2, SO_2)	96200	
($AgNO_3$, Aq)	− 5400	
(Ag_2SO_4, Aq)	− 4480	
(Ag_2O, N_2O_5Aq)	+ 10880	
(Ag_2O, SO_3Aq)	14490	
(Ag_2, O, N_2O_5Aq)	16780	
(Ag_2, O, SO_3Aq)	20390	
(Ag_2O, 2 HCl)	77220	
(Ag_2O, 2 HBr)	90980	
(Ag_2O, 2 HJ)	102140	
(Ag_2O, 2 HClAq)	42580	
(Ag_2O, 2 HBrAq)	51100	
(Ag_2O, 2 HJAq)	63720	

Berthelot (1) führt unter der Ueberschrift „über einige Probleme der Molekularmechanik“ mehrere Belege für directe Bildung von Körpern an, deren Zersetzung eine Wärmeentbindung liefern kann. So kommen dem *Natriumbutyrat* die nachverzeichneten Lösungswärmen zu :

$C_4H_7NaO_2$	bei 100° getrocknet	entbindet	+ 4270 cal
„	kalt im luftleeren Raum getrocknet	„	+ 4210
$C_4H_7NaO_2$, $^1/_2$ H_2O		„	+ 3660
$C_4H_7NaO_2$, 3 H_2O		„	+ 3440

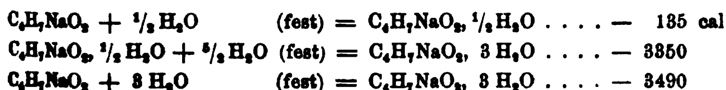
Hiernach giebt die Bildung der krystallisirten Hydrate aus Wasser und wasserfreiem Salz folgende Wärmeentwicklungen :



$C_4H_7NaO_2 + {}^1/_2\,H_2O$ flüssig $= C_4H_7NaO_2, {}^1/_2\,H_2O$ + 580 cal

$C_4H_7NaO_2, {}^1/_2\,H_2O + {}^5/_2\,H_2O$ flüssig $= C_4H_7NaO_2, 3\,H_2O$ + 220

Die Wärmeentbindung ist für das erste Aequivalent Wasser viel größer als für die fünf anderen zusammengenommen, wodurch zugleich bewiesen wird, daſs das erste Hydrat nicht einfach eine Mischung des wasserfreien Butyrats mit dem wasserreichsten Hydrat ist. Zieht man von obigen Zahlen die Schmelzwärme des Wassers ab, nämlich für jedes Aequivalent 715 cal, so ergeben sich folgende Wärmeentwicklungen :



$C_4H_7NaO_2 + {}^1/_2\,H_2O$ (fest) $= C_4H_7NaO_2, {}^1/_2\,H_2O$ . . . . — 135 cal

$C_4H_7NaO_2, {}^1/_2\,H_2O + {}^5/_2\,H_2O$ (fest) $= C_4H_7NaO_2, 3\,H_2O$ . . . . — 3350

$C_4H_7NaO_2 + 3\,H_2O$ (fest) $= C_4H_7NaO_2, 3\,H_2O$ . . . . — 3490

Die Vereinigung des festen Wassers mit festem Natriumbutyrat zu einem krystallisirten Hydrat bindet daher eine beträchtliche Wärmemenge. Es ändert daher die durch eine einfache Temperaturerniedrigung unter 0° hervorgebrachte Zustandsänderung das thermische Zeichen der Verbindung, die übrigens direct stattfindet. Aenderungen des Zeichens finden sich auch bei isomeren Umwandlungen des nämlichen Elements. Indem der oktaëdrische *Schwefel* sich in unlöslichen festen umwandelt, entbindet er Wärme unterhalb 18°, giebt keine thermische Wirkung gegen 18° und bindet Wärme oberhalb 18° bis gegen den

(1) Compt. rend. **90**, 512 bis 518; Ann. chim. phys. [5] **6**, 433 bis 448.

Schmelzpunkt 113° und wahrscheinlich im flüssigen Zustand bis gegen 160°. Bei 160° dagegen findet die Umwandlung des gewöhnlichen flüssigen Schwefels in unlöslichen flüssigen unter Wärmeentbindung statt. Diese Aenderungen sind verknüpft mit einer ungleichen Aenderung der Wärmecapacität der beiden Schwefelmodificationen mit der Temperatur. Die Bildung und Beständigkeit des unlöslichen Schwefels hängt ab von dem Zeichen der Wärmeentwicklung während der Reaction : bei 160° und darüber bildet er sich unter Wärmeentbindung, gegen 18° und darunter erhält er sich unbeschränkt, weil seine Bildung unter Wärmeentbindung stattfinden würde, zwischen 160° und 18° wird er von selbst zerstört unter Wärmeentbindung. — In Folge der Zustandsänderung eines Elements bei steigender Temperatur kann eine bei einer gewissen Temperatur unbeständige oder explosive Verbindung bei höherer Temperatur beständig werden. Die Bildung des Selenwasserstoffs aus den Elementen in ihrem gewöhnlichen Zustand, also aus rothem oder metallischem Selen, bindet nach Hautefeuille (1) Wärme : $H_2 + Se = H_2Se$ . . — 5400 oder — 4200. Aber die nämliche Verbindung mufs gegen 2000 Wärme entbinden, wenn man die Wärmecapacitäten und noch mehr die Verdampfungswärme des Selens in Rechnung zieht. Daher mufs die Beständigkeit des Selenwasserstoffs mit der Temperatur zunehmen, wodurch sich die Beobachtungen von Ditte (2) erklären.

H. Hammerl (3) bestimmt die *Schmelzwärme des Schwefelsäuredihydrats* SO_4H_2, H_2O zu 3420 und 3536 cal. Die Menge des angewandten Lösungswassers war so berechnet, dafs eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung SO_3, 120 H_2O resultirte, für welche Pfaundler (4) die spec. Wärme genau zu 0·966 bestimmt hat. Berthelot (5) hat nach derselben Methode 3680 cal gefunden.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 108. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 181. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 11. — (4) Dieser Ber. S. 59. — (5) Jahresber. f. 1874, 82.

Berthelot (1) fand für die *Verbrennungswärme der Ameisensäure*


CH_2O_2 (verdünnt) + O (Gas) = CO_2 (gelöst) + H_2O . . . . . 75500 cal


CH_2O_2 (krystallisirt) + O (Gas) = CO_2 (Gas) + H_2O (kryst.) 69000


CH_2O_2 (Gas) + O (Gas) = CO_2 (Gas) + H_2O (Gas) 65900.

Die *Bildungswärme der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser* beträgt — 1400 cal. Da diese Absorption geringer ist als die Vereinigungswärme mit Natron (+ 13100 cal), so wird die bei der Synthese der Ameisensäure verbrauchte Energie durch die Einwirkung der Säure auf das Alkali geliefert. Die *Bildungswärme der Ameisensäure* aus den Elementen ist


C (Diamant) + H_2 + O_2 = CH_2O_2 (flüssig) . . . . + 93100


C (Diamant) + H_2 + O_2 = CH_2O_2 (fest) . . . . . . 95500.

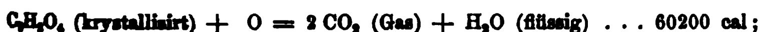
Die Bildung von Sumpfgas bei der trockenen Destillation von ameisens. *Baryt* giebt :


2 $(CHO_2)_2Ba$ = CH_4 + 2 (CO_2, BaO) + CO_2 . . . + 5400 cal.

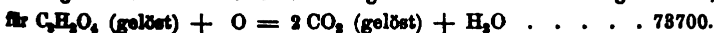
Berthelot (2) fand für die *Bildungswärme der Oxalsäure*


C_2 (Diamant) + H_2 + O_4 = $C_2H_2O_4$ (krystallisirt) . . . 196800 cal.

Für die *Verbrennungswärme der Oxalsäure* fand Er


$C_2H_2O_4$ (krystallisirt) + O = 2 CO_2 (Gas) + H_2O (flüssig) . . . 60200 cal;


für die gelöste Säure bei der Umwandlung in Wasser u. Kohlensäuregas 62500,


für $C_2H_2O_4$ (gelöst) + O = 2 CO_2 (gelöst) + H_2O . . . . . 73700.

Die beiden vorbesprochenen Untersuchungen sind Bestandtheile einer Abhandlung von **Berthelot** (3) über die Verbrennungswärme der Ameisensäure und der Oxalsäure.

Berthelot (4) fand, daſs das gelöste *übermangans. Kali* bei seiner Zersetzung durch einen groſsen Ueberschuſs von Schwefelsäure für jedes entwickelte Atom Sauerstoff 9380 cal entbindet, da die Reductionswärme für $Mn_2O_8K_2$ 46900 cal beträgt unter Entwicklung von 5 Atomen Sauerstoff.

Berthelot und **Louguinine** (5) haben Ihre (6) Unter-

(1) Ann. chim. phys. [5] **5**, 310 bis 318. — (2) Ann. chim. phys. [5] **5**, 297 bis 306. — (3) Ann. chim. phys. [5] **5**, 289 bis 318. — (4) Ann. chim. phys. [5] **5**, 306. — (5) Ann. chim. phys. [5] **6**, 305 bis 311. — (6) Jahresber. f. 1872, 70.

suchung über die Wärmeentwicklung bei doppelter Umsetzung von *Phosphorverbindungen* ausführlich veröffentlicht.

W. Louguinine (1) hat die *Wärmentwicklung bei der Zersetzung der Chloride und der Bromide fetter Säuren durch Wasser* erforscht. Wegen der Langsamkeit der Umsetzung mit reinem Wasser wurde dieselbe durch Kali bewirkt und auf Wasser berechnet. Die nachverzeichneten Werthe gelten für die Umsetzung

Chlorid oder Bromid (flüssig) + H_2O (Gas) = Säure (flüssig) + Chlor- oder Bromwasserstoff (Gas).

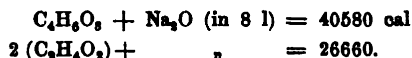
	Chlorid	Bromid
Essigsäure :	17500	13800
Buttersäure (Gährungs-) :	14750	12840
Isobuttersäure :	13080	13013
Valeriansäure (durch Oxydation) :	13430	12600
„ (aus Baldrian) :	12660	12580.

Für das Trimethylessigsäurechlorid wurde gefunden :



C_5H_9OCl (flüssig) + H_2O (Gas) = $C_5H_{10}O_2$ (fest) + HCl (Gas) . . . 8040 cal.

Berthelot (2) hat die *Umwandlungswärme von Essigsäureanhydrid in Hydrat* folgenderweise bestimmt :



$C_4H_6O_3$ + Na_2O (in 8 l) = 40580 cal
2 ($C_2H_4O_2$) + „ = 26660.

Zieht man von dem Unterschied der beiden Wärmewirkungen 13920 noch die Lösungswärme der Essigsäure ab, so ergiebt sich



$C_4H_6O_3 + H_2O = 2\,C_2H_4O_2$ . . . 13120 cal.

Letzterer Werth ist genauer als der aus der sehr langsamen Umsetzung mit Wasser früher (3) zu 12000 abgeleitete.

Berthelot und Louguinine (4) haben eine *thermische Untersuchung von Acetylderivaten* mitgetheilt. Die Zersetzung des Acetylchlorids durch Wasser giebt :



$C_2H_3OCl + H_2O + x\,Aq = C_2H_4O_2 + HCl + x\,Aq$ . . . 23800 cal.

(1) Compt. rend. **80**, 667, 973; Chem. Centr. 1874, 362; ausführlich Ann. chim. phys. [5] **6**, 311 bis 324. — (2) Compt. rend. **80**, 599; Ann. chim. phys. [5] **6**, 294 bis 304. — (3) Jahresber. f. 1869, 123. — (4) Ann. chim. phys. [5] **6**, 289 bis 304.

Da nun die Lösungswärme von gasförmigem Chlorwasserstoff HCl in Wasser 17400 cal und diejenige der krystallisirbaren flüssigen Essigsäure 400 cal beträgt, so ist


$$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + HCl \text{ Gas} \ldots + 5500 \text{ cal.}$$

Die Zersetzungswärme des Acetylbromids durch Wasser ist


$$C_2H_3OBr + H_2O + x\,Aq = C_2H_4O_2 + HBr + x\,Aq \ldots + 23300.$$

Die Lösungswärme des gasförmigen HBr beträgt 20000 cal, sonach


$$C_2H_3OBr + H_2O = C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + HBr \text{ Gas} \ldots + 2900.$$

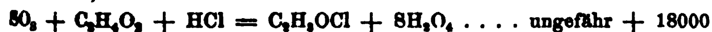
Die Zersetzungswärme des Acetyljodids durch Wasser ist

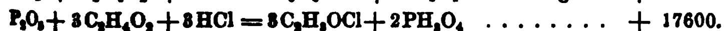

$$C_2H_3OJ + H_2O + x\,Aq = C_2H_4O_2 + HJ + x\,Aq \ldots + 21400 \text{ cal.}$$

Die Lösungswärme das HJ ist 19570 cal; daher


$$C_2H_3OJ + H_2O = C_2H_4O_2 \text{ flüssig} + HJ \text{ Gas} \ldots + 1800.$$

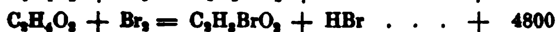
Sonach würde die Bildung der Säure-Chloride, -Bromide und -Jodide aus den Säurehydraten und den Wasserstoffsäuren der Halogene Wärme absorbiren. Sie bilden sich daher nur bei Gegenwart eines Körpers wie Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäureanhydrid, welche bei der Vereinigung mit Wasser Wärme entbinden, z. B.


$$SO_3 + C_2H_4O_2 + HCl = C_2H_3OCl + SH_2O_4 \ldots \text{ ungefähr} + 18000$$


$$P_2O_5 + 3C_2H_4O_2 + 3HCl = 3C_2H_3OCl + 2PH_3O_4 \ldots + 17600.$$

Hiernach ergiebt sich für die Substitutionen:


$$C_2H_4O_2 + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + HCl \ldots + 30000$$


$$C_2H_4O_2 + Br_2 = C_2H_3BrO_2 + HBr \ldots + 4800$$


$$C_2H_4O_2 + J_2 = C_2H_3JO_2 + HJ \ldots - 18000.$$

Daher kann die directe Substitution des Jods für Wasserstoff nicht stattfinden; im Gegentheil werden Acetyljodid und die jodirten Verbindungen im Allgemeinen leicht angegriffen durch Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Jod. Acetylchlorid wird durch Jodwasserstoffgas in Jodid und durch Bromwasserstoffgas in Bromid umgewandelt, indem dabei 3000 cal entbunden werden. Dagegen wird aus Acetylbromid das Brom durch Chlor verdrängt, ebenso aus dem Acetyljodid das Jod. Ferner kann Jod durch Chlor ersetzt werden unter Anwendung von Silberchlorid



$$C_2H_5OJ + AgCl = C_2H_5OCl + AgJ \ldots + 7000 \text{ cal.}$$

Man sieht an diesen Beispielen, wie thermochemische Betrachtungen als Führer dienen können bei der Wahl der Reactionen zur Bereitung dieses oder jenes bestimmten Körpers.

G. Fleury (1) hat beim Mischen einer Lösung von 60 g *Zucker* in 30 g Wasser mit 500 g verdünnter Salzsäure, welche 38 g Chlorwasserstoff enthielt, eine Temperaturerhöhung von 49·5° bis zu 52·1° beobachtet, welche Er der *Inversion* des Zuckers zuschreibt.

A. Berthelot (2) zieht aus einer *thermischen Untersuchung* über *Chlor* und über die *Oxydations-* und *Reductionsmittel* folgende Schlüsse : Das Chlor entwickelt beim Lösen in Wasser Wärmemengen, welche vom einfachen bis zum doppelten und selbst darüber schwanken. Diese Schwankungen entspringen der Zersetzung des Wassers und der Bildung von Oxyden des Chlors in veränderlichen Verhältnissen. Sie haben ebensowohl bei Nacht, d. h. bei Abwesenheit des Sonnenlichts, wie bei Tag statt. Das scheinbare Bestehen von zwei verschiedenen Chlormodificationen ist wahrscheinlich auf die spurweise Gegenwart eines fremden Körpers zurückzuführen, welcher die unmittelbare Zersetzung des Wassers durch die Chlorproben hervorruft. Die Lösungswärme des Chlors in Wasser ohne Zersetzung ist ungefähr 1500 cal für Cl = 35·5 g. Das Chlorwasser kann nicht als Oxydationsmittel für thermische Messungen angewandt werden; ebensowenig das Chlorgas bei Gegenwart von Wasser oder einer neutralen oder sauren Flüssigkeit. Bei Einwirkung von Chlorwasser auf *Quecksilberchlorür* schwankte die Wärmeentwicklung für 1 Aeq. Salz von 16300 bis 22800 cal; auf Chlorgas bezogen, nach Messung der durch die vorgängige Lösung desselben entwickelten Wärme, gingen die Schwankungen von 20000 bis 22600 cal. *Zinnchlorür* zeigte Chlorgas gegenüber Schwankungen von 36500 bis 39600 cal; bei Gegenwart eines großen Ueberschusses verdünnter Salzsäure war die Wärme-

(1) Compt. rend. **81**, 196. — (2) Ann. chim. phys. [5] **5**, 318 bis 356.

entwicklung nahezu constant gleich 38500 cal für Cl = 35·5 g. Die Einwirkung des Chlors auf verdünnte alkalische Lösungen unter Bildung von *Hypochloriten der Alkalien* giebt constante Wärmeentwicklungen :

für Cl_2	und	K_2O . . .	+ 25400 cal
„ Cl_2	„	Na_2O . . .	+ 25800
„ Cl_2	„	BaO . . .	+ 25000.

Andererseits entbindet gelöste unterchlorige Säure mit Kali oder Natron :



Cl_2O verdünnt + K_2O verdünnt . . . . + 19200 cal.

Daher



Cl_2 Gas + O Gas + Wasser = Cl_2O gelöst . . . — 5800 cal.

Freie unterchlorige Säure darf vom thermischen Gesichtspunkt aus nur bei rasch sich vollziehenden Oxydationen angewandt werden. Die Einwirkung von Chlorgas auf *schwefels. Eisenoxydul* zeigte ebenfalls thermische Schwankungen, und zwar von 20400 bis 27400 cal. *Kaliumpermanganat* kann für thermische Messungen nicht mit Sicherheit angewandt werden. Im Allgemeinen darf man in der Thermochemie die indirecten Oxydationen und Reductionen nur mit grofser Behutsamkeit anwenden.

H. Precht und K. Kraut (1) finden in den seitherigen Untersuchungen über die *Dissociation wasserhaltiger Salze* von Debray (2), von G. Wiedemann (3) und von Alex. Naumann (4) zwei Verhältnisse unbeachtet, von denen der Verlauf der Dissociation abhänge, nämlich die Menge des Salzes und die Gröfse des den Dämpfen dargebotenen Raumes. Precht und Kraut haben Ihre Beobachtungen angestellt unter Anwendung einer Modification des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats am *Gyps*, am *schwefels. Cadmiumoxyd* $3\,Cd\,.\,O_2\,.\,SO_2$, $8\,H_2O$, am *schwefels. Eisenoxydul* $Fe\,.\,O_2\,.\,SO_2$, $7\,H_2O$, am *schwefels. Eisenoxydul-Ammoniumoxyd* $(H_4N)_2\,.\,O_2\,.\,SO_2\,.\,Fe\,.\,O_2\,.\,SO_2$, $6\,H_2O$, am

(1) Ann. Chem. 178, 129 bis 149. — (2) Jahresber. f. 1868, 75. — (3) Jahresber. f. 1874, 104. — (4) Jahresber. f. 1874, 105.

Ammoniak- und *Kalialaun.* Sie kommen zu dem Schlufs, dafs für eine gegebene Temperatur bei begrenztem Vacuum die Tension eines wasserhaltigen Salzes abhängig sei von seiner Menge. Mit der Menge steige die Tension und nähere sich einer Grenze, welche wahrscheinlich erst bei unendlich grofser Menge erreicht werde. Sind andererseits Temperatur und Menge des Salzes feststehend, so bestimme die Gröfse des Vacuums die erreichbare Tension, ein kleines Vacuum bedinge eine gröfsere, ein grofses Vacuum eine kleinere Tension. — Silicate, wie *Dioptas* CuO, SiO_2, H_2O, *Kieselzinkerz* 2 ZnO, SiO_2, H_2O, *Okenit* CaO, 2 SiO_2, 2 H_2O, verlieren ihr Wasser erst bei Temperaturen, welche zu hoch sind, um Beobachtungen im Vacuum zu gestatten. Beim Erhitzen dieser Silicate im trockenen Luftstrom auf 100° begann meist der Wasserverlust, ohne 1 Atom oder einen einfachen Bruchtheil zu erreichen; bei 300° entwich wieder Wasser, aber es gelang nicht, bestimmt ausgesprochene Unterschiede festzustellen, aus denen sich verschiedene Formen des Wassers in diesen Verbindungen hätten erschliefsen lassen.

H. Schröder (1) sieht eine *Dissociations*erscheinung an der Spaltungsfläche *krystallisirter Hydrate* darin, dafs solche Flächen sich mehr oder weniger feucht erweisen, dafs jede frische Bruchfläche der Vitriole von Eisen, Kobalt, Zink, Mangan, der Doppelsulfate dieser Metalle mit Kalium und Ammonium und der Alaune trocknes Lackmuspapier intensiv röthet und ebenso die frische Bruchfläche krystallisirter Soda lufttrockenes Curcumapapier bräunt, dafs alle bis jetzt von Ihm untersuchten krystallwasserhaltigen Verbindungen im Achatmörser zerdrückt ein mehr oder weniger feuchtes Pulver geben.

G. Lemoine (2) hat das chemische Gleichgewicht zwischen den Gasen Jod und Wasserstoff untersucht, indem Er entweder *Jodwasserstoff*, der nach Hautefeuille (3) dissociationsfähig ist, oder *Jod und Wasserstoff* zu gleichen Aequivalenten in zugeschmolzenen Glasballons auf 440° (siedender Schwefel),

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 196. — (2) Compt. rend. [illegible], 792. — (3) Jahresber. f. 1867, 171.

350° (siedendes Quecksilber), oder 265° (Oelbad) 1 Stunde bis 1 Monat lang erhitzte und den freien Wasserstoff eudiometrisch bestimmte. Das Gleichgewicht tritt bei 440° nach Stunden, bei 350° nach Tagen, bei 265° erst nach nach Monaten ein; die Zersetzung des Jodwasserstoffs betrug nach einmonatlichem Erhitzen auf 265° nur 2 Proc., ohne daſs die Grenze erreicht war. Bei 350° waren von den zu gleichen Aequivalenten gemischten Gasen noch 20 Proc. unverbunden geblieben bei einem Druck von 4·5 atm nach 3·5 Tagen, von 2·3 atm nach 5 Tagen, von 1 atm nach 15 Tagen. Bei 350° dissociirten sich 0·19 Proc. Jodwasserstoff, bei 440° 21 Proc. (Druck = 2·5 atm). Indem bei 440° der Druck 10 mal gröſser wurde, von 0·5 atm auf 5·1 atm stieg, ging die Zersetzungsgrenze von 23 Proc. auf 20 Proc. herunter.

Berthelot (1) behandelt in einer umfassenden Abhandlung die *allgemeinen Grundsätze der Thermochemie*. Auſser den schon früher (2) erörterten Sätzen wird insbesondere (3) der „Grundsatz der gröſsten Arbeit" dargelegt und folgendermaſsen ausgedrückt : Jede chemische Veränderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt zur Erzeugung *des* Körpers oder *des* Systems von Körpern, welche am meisten Wärme entbinden. Zur Erläuterung werden zahlreiche Versuche zusammengestellt, die in den seitherigen Jahresberichten und theilweise auch in diesem ihre Besprechung gefunden haben. Es darf sich also hier auf Anführung der Titel der Einzelaufsätze beschränkt werden, aus welchen sich die Gesammtabhandlung zusammensetzt : 1. Einleitung (4); 2. Wärmeentwicklung durch chemische Reactionen in den verschiedenen Körperzuständen (5); 3. Untersuchungen über die Lösung (6); 4. Kältemischungen (7); 5. Ueber den dritten Grundsatz der Thermochemie oder den Satz der gröſsten Arbeit (8); 6. Ueber die Verbindungswärme bezogen auf den festen

(1) Ann. chim. phys. [5] 4, 5 bis 131 u. 141 bis 214. — (2) Jahresber. f. 1865, 47. — (3) Ann. chim. phys. [5] 4, 52 bis 73. — (4) A. a. O. S. 5 bis 7. — (5) S. 8 bis 20. — (6) S. 21 bis 46. — (7) S. 47 bis 51. — (8) S. 52 bis 73.

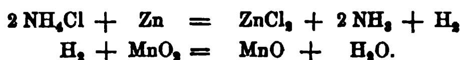
Zustand; neuer thermischer Ausdruck der Reactionen (1); 7. Ueber die hohen Temperaturen (2); 8. Untersuchungen über die symmetrische Isomerie und über die vier Weinsäuren (3); 9. Ueber die krystallisirten Hydrate der Schwefelsäure (4); 10. Ueber die Bildung der Niederschläge (5); 11. Ueber einige calorimetrische Aufgaben (6); 12. Studien und Versuche über die Sulfide (7); 13. Ueber die Wiederauflösung von Niederschlägen (8).

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

Thury und A. Minnich (9) haben galvanometrisch nachgewiesen, dafs die *Stadthoftherme zu Baden* in der Schweiz *stark mit Elektricität beladen* aus der Erde hervortritt.

Ch. Guérin (10) ersetzt im *Bunsen'schen Element* das Zink durch Eisen, die Schwefelsäure durch Salzsäure, die Salpetersäure durch eine Lösung von rothem Blutlaugensalz.

S. Kern (11) macht das *Leclanché'sche Element* billiger und constanter, indem Er aus zwei Theilen Coke und einem Theil Manganüberoxyd in Pulverform mit wenig durch einige Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser Cylinder formt und dieselben, umgeben von einem Zinkcylinder, in concentrirte Salmiaklösung stellt. Die Reaction wird durch die Formeln dargestellt:



$$2\,NH_4Cl + Zn = ZnCl_2 + 2\,NH_3 + H_2$$
$$H_2 + MnO_2 = MnO + H_2O.$$

Siemens und Halske (12) haben dem *Meidinger'schen Ballonelement* eine vervollkommnete Form gegeben, wobei der innere Widerstand möglichst gering ist.

(1) A. a. O. S. 74 bis 131. — (2) S. 141 bis 146. — (3) S. 147 bis 154. — (4) S. 154 bis 159. — (5) S. 160 bis 179. — (6) S. 180 bis 185. — (7) S. 186 bis 205. — (8) S. 205 bis 214. — (9) N. Arch. ph. nat. **52**, 59. — (10) Compt. rend. **80**, 387. — (11) Chem. News **31**, 208. — (12) Dingl. pol. J. **217**, 382.

Warren de la Rue und H. W. Müller (1) beschreiben eine schon früher (2) von Ihnen erfundene galvanische *Batterie mit Chlorsilber* in verbesserter Einrichtung und die mit 3240 Elementen derselben erhaltenen Wirkungen, namentlich an Geifsler'schen Röhren.

R. Bunsen (3) beschreibt eine neue *constante Kette* aus amalgamirtem Zink und festester Gaskohle, ohne Thonzelle, deren Füllung aus 1 Th. Kalidichromat, 2 Th. wasserhaltiger Schwefelsäure und 12 Th. Wasser besteht. Die Flüssigkeit füllt 28 cm hoch einen Cylinder und die Zinkkohlenstäbe tauchen nur 12 cm tief ein, so dafs die mit Zinkvitriol beladenen Flüssigkeitstheile hinunter sinken können. Die elektromotorische Kraft dieser Kette ist 1·13 mal so grofs als die der Grove'schen, der Widerstand kleiner als bei einer Grove'schen von gleichem Abstand der Platten und gleicher Oberfläche, im Verhältnifs von 5575 zu 6401. Die Constanz des Stroms tritt etwas später ein, als bei der gewöhnlichen Zinkkohlenkette.

J. H. Gladstone und A. Tribe (4) theilen einige neuere Wahrnehmungen über die *Wirkung Ihres Kupfer-Zink-Paares* (5) mit. Sie fanden, dafs in Wasser mit 3·5 Theilen Schwefelsäure auf 1000 Wasser, worin Zink gerade anfängt angegriffen zu werden, ein Niederschlag von 0·003 g Kupfer auf 2·5 g granulirtem Zink die Wasserstoffentwicklung in derselben Zeit auf das 11 fache steigert. — Wenn das Zink arsenikhaltig ist, so enthält der durch die Zink-Kupferplatte entwickelte Wasserstoff auch AsH_3 oder nicht, je nachdem die erregende Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure oder nur reines Wasser ist, ein Beweis, dafs die verdünnte Schwefelsäure das Arsenik löst und durch Einwirkung des Wasserstoffs auf die Lösung AsH_3 entsteht; dafs dagegen reines Wasser kein Arsenik löst. — Die Autoren haben die sämmtlichen Wirkungen ihres Kupfer-Zink-Elements in einer Vorlesung übersichtlich zusammengestellt (6).

(1) Compt. rend. **81**, 686, 746. — (2) Jahresber. f. 1868, 96. — (3) Pogg. Ann. **155**, 232; Phil. Mag. [4] **50**, 419. — (4) Chem. News **32**, 150; Phil. Mag. [4] **50**, 285. — (5) Jahresber. f. 1872, 13, 111. — (6) Chem. News **32**, 75, 195.

F. Kohlrausch (1) legt eine Theorie der *Thermoëlektricität und der Peltier'schen Wärmeentwickelung* vor, welche von der Grundvorstellung ausgeht, daſs in jedem Leiter mit einem Wärmestrom ein elektrischer Strom und umgekehrt verbunden sei, mit der Maſsgabe, daſs die wärmebewegende Kraft des elektrischen Stromes Eins in irgend einem Körper proportional sei der elektromotorischen Kraft des Wärmestroms Eins in demselben Körper. Alle einschlagenden Erscheinungen werden auf diesem Wege zwangslos erklärt. — Dieses Erklärungsprincip fügt sich leicht in das umfassendere System von Vorstellungen ein, welches W. Weber (2) über die Bewegung der Elektricität in Körpern von molekularer Constitution entwickelt hat.

H. Buff (3) hat durch neue Versuche festgestellt, daſs die *Wärmeentwickelung durch den galvanischen Strom an der Grenze heterogener Metalle* proportional der Stromstärke ist. Er betrachtet dieselbe als eine Folge der (positiven oder negativen) Stauung der elektrischen Strömung an solchen Uebergangsstellen und der dadurch vermehrten (oder verminderten) Erwärmung des Leiters an den betreffenden Stellen.

Schrauf und Dana (4) haben durch Untersuchung einer groſsen Zahl von Mineralien, darunter fast aller Schwefelverbindungen, die Ueberzeugung gewonnen, daſs das verschiedene *thermoëlektrische Verhalten verschiedener Krystalle* desselben Minerals nicht, wie G. Rose (5) annimmt, von einer entgegengesetzten Hemiëdrie, sondern von einer Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung herrühre, die sich bei vielen auch in einer Verschiedenheit der krystallinischen Structur äuſsere.

A. v. Fitzgerald Minarelli (6) hat das *thermoëlektrische Verhalten einiger Metalle beim Schmelzen und Erstarren* mit dem Apparate v. Obermayer's (7) und zur Ergänzung

(1) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1874, 65; Pogg. Ann. **156**, 601. — (2) Pogg. Ann. **156**, 1. — (3) Pogg. Ann. **155**, 96. — (4) Instit. 1875, 45. — (5) Jahresber. f. 1870, 7; vgl. auch Hankel, Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 268. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 694. — (7) Jahresber. f. 1872, 116.

von dessen Resultaten erforscht. Zunächst bestimmte Er die thermoelektromotorischen Kräfte zwischen 0° und 100° folgender Combinationen gegen Eisen-Neusilber = 1.

Eisen - Zinn	=	0·8999
Eisen - Blei	=	0·9936
Blei - Antimon	=	4·403
Blei - Zink	=	0·723
Wismuth - Eisen	=	4·274
Wismuth - Kupfer	=	3·421
Wismuth - Platin	=	2·720
Wismuth - Antimon	=	5·179
Zinn - Zink	=	0·398
Zinn - Antimon	=	2·677.

Die durch Curven dargestellten Beobachtungsresultate über das Verhalten beim Schmelzen und Erstarren zeigen, dafs die elektromotorischen Kräfte sich überall stetig durch den Schmelzpunkt hindurch ändern. Die Curven für Schmelzen und Erstarren fallen nur für die Wismuthcombinationen nicht ganz genau zusammen, was mit der Schwierigkeit, dieses Metall ganz rein und homogen zu bekommen, zusammenhängen mag. Die elektromotorische Kraft dieser Combinationen erreicht in der Nähe des Schmelzpunktes des Wismuth sein Maximum und nimmt dann schwach ab; die der Combinationen von Fe und Zn mit Sn und mit Pb ändern sich beiderseits des Schmelzpunktes nur äufserst schwach. Die Antimoncombinationen zeichnen sich durch starkes Ansteigen der elektromotorischen Kraft bei Temperatursteigerung aus.

E. Obach (1) hat über das *Verhalten der Amalgame und Legirungen gegen den galvanischen Strom* Beobachtungen veröffentlicht, deren Resultate denjenigen von Gerardin (2) grofsentheils widersprechen. Sie beziehen sich auf Natriumamalgam, die Legirung von 4 Gewichtstheilen Kalium mit 2·5 Natrium und die Zinnbleilegirungen SnPb und Sn_3Pb, und berechtigen

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 280; N. Arch. ph. nat. 52, 229. — (2) Jahresber. f. 1861, 51.

zur Aufstellung folgender Sätze : 1. Der galvanische Strom bringt weder in den Amalgamen, noch in den geschmolzenen Legirungen eine elektrolytische Trennung der Bestandtheile hervor; 2. Natriumamalgam zersetzt, nachdem es vom Strom durchflossen war, an beiden Polen Wasser, wie zuvor; 3. der Strom ändert weder die Härte und Hämmerbarkeit der Zinnbleilegirungen noch den flüssigen Zustand der Kaliumnatriumlegirung. Er bringt in der chemischen Zusammensetzung der Legirung in der Nähe der Elektroden keine die Versuchs- und Analysenfehler überschreitenden Aenderungen hervor. — Derselbe (1) bewies bei dieser Gelegenheit, dafs die von L. Moser (2) 1838 entdeckten, *bei der Amalgamation der Metalle auftretenden Ströme* lediglich Thermoströme, herrührend von der Lösung und chemischen Verbindung des Metalls mit dem Quecksilber, sind.

Becquerel (d. ä.) (3) hat Seine *Messungen der chemischen Anziehung durch die elektromotorischen Kräfte zwischen Salzlösungen* fortgesetzt (4) und genauer gemacht. Findet zwischen zwei Salzen eine doppelte Zersetzung statt, wie zwischen Schwefelnatrium und Kupfernitrat, so erhält man bei Anwendung von Wasserelektroden (5) gar keinen Strom, weil die elektrischen Wirkungen beider Zersetzungen und Verbindungen gleich und von entgegengesetztem Zeichen sind. Kennt man also die elektromotorische Kraft von Na_2S gegen H_2O und diejenige von Na_2S gegen irgend eine Metallsalzlösung, so kann man die der letzteren gegen Wasser daraus berechnen. Ausgedrückt in Hunderteln der elektromotorischen Kraft des Zink-Cadmiumelements ist diejenige von Na_2S zu Goldchlorür = 462, Nickelchlorür = 409, Eisenchlorid = 384, Zinkchlorür = 319, Platinchlorür = 319, Bleinitrat = 317, Wasser = 268. In einem Elektrocapillarapparat untersucht steigt die elektromotorische Kraft von Wasser gegen eine Schwefelnatriumlösung von zu-

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 300. — (2) Dove's Repertorium der Physik 3, 117. — (3) Compt. rend. 81, 808. — (4) Jahresber. f. 1873, 123; f. 1874, 134. — (5) Jahresber. f. 1874, 134.

nehmender Concentration in der Art, dafs bei Zunahme des wasserfreien Salzes von 0·50 g auf 5·77 g in 100 cbcm die elektromotorische Kraft von 200 auf 222 steigt. Fügt man zu 50 cbcm destillirten Wassers einen einzigen Tropfen einer Lösung mit 0·13 g wasserfreien Salzes auf 1 cbcm, so hat es gegen reines Wasser die elektromotorische Kraft = 145. — Auf demselben Wege hat Becquerel (1) gezeigt, dafs zwischen Eiweifs und Eigelb eine doppelte Zersetzung vor sich geht; desgleichen zwischen arteriellem Blut und jedem der beiden genannten Körper. — Aufserdem wurden die elektromotorischen Kräfte bestimmt von Sauerampfersaft gegen Citronensaft = 52·5, gegen Eigelb = 38·5, gegen Traubensaft = 47·5; von Citronensaft gegen Eigelb = 10, gegen Eiweifs = 51; von Traubensaft gegen Eiweifs = 19·5. In den verschiedenen Combinationen folgen diese organischen Körper denselben Gesetzen wie die Salzlösungen.

A. Oberbeck (2) hat gefunden, dafs *amalgamirte Zinkelektroden* als *unpolarisirbar*, selbst in einer nach Patry's (3) Vorschrift ganz säurefreien Zinksalzlösung, nur bei schwachen Strömen betrachtet werden können, dafs sie aber in starken Strömen eben so stark polarisirt werden, wie reine Zinkelektroden, und zwar durch Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff. Den Grund der Unpolarisirbarkeit in schwachen Strömen sucht der Verfasser darin, dafs durch solche nur das Salz und nicht das Wasser zersetzt werde, und dafs durch Hinzufügung von etwas ausgeschiedenem Zink zum Amalgam dessen Stellung in der Spannungsreihe sich nicht wesentlich ändere.

W. Beetz (4) hat die *Polarisation von Aluminiumplatten* in verdünnter Schwefelsäure fast eben so grofs gefunden wie Tait (5), nämlich bei einem Strom von sechs Grove'schen Bechern = 5·30, bei einem Element = 1·29; woran die von Sauerstoff bedeckte Platte einen mehr als 10mal so grofsen

(1) Compt. rend. **81**, 849. — (2) Pogg. Ann. **154**, 445. — (3) Jahresber. f. 1869, 153. — (4) Pogg. Ann. **156**, 456. — (5) In der Jahresber. f. 1869, 153 erwähnten Arbeit.

Antheil hat, als die wasserstoffbedeckte. Schon Buff hat darauf aufmerksam gemacht (1), dafs die hohe elektromotorische Kraft des Aluminiums nicht allein der Sauerstoffablagerung, sondern der Bildung einer stark elektronegativen Schicht zuzuschreiben sei, die Er für Silicium hielt. Beetz hat schon früher (2) vermuthet, dafs sie vielmehr ein Oxydüberzug sei, wofür Er neue, auf dem Wege der Wägung erhaltene Argumente anführt.

E. Ducretet (3) hat wahrgenommen, dafs ein aus einer Platinplatte und aus einer *Aluminiumplatte* in gesäuertem Wasser bestehendes Voltameter den Strom nur dann passiren läfst, wenn letztere Platte die negative Elektrode ist. Der Wasserstoff entwickelt sich dann an ihr und der Strom hat seine gewöhnliche Stärke. Wird er umgekehrt, so hört jede Wasserzersetzung augenblicklich auf. Die Aluminiumoberfläche scheint sich nicht zu verändern; sie ist durch eine leichte Alaunerdeschicht geschützt, unter welcher man die Politur der Platte wieder findet. Der Autor begründet hierauf die Construction eines flüssigen *Rheotoms*, welches nur Ströme in *einer* Richtung passiren läfst und technischer Anwendungen fähig ist.

E. Budde (4) hat die Vorstellungen von W. Weber bezüglich des *Verhaltens der Elektricität in Elektrolyten* mit den Clausius'schen (5) in Verbindung gebracht und, gestützt auf den Satz, dafs wenn die Elektricitäten sich nur mit den Ionen bewegen können, auch ihre Geschwindigkeiten mit denen der Ionen identisch sein müssen, solche Geschwindigkeiten zu berechnen gesucht. Dieselben fallen ungeheuer viel kleiner aus, als man früher anzunehmen geneigt war. Andererseits ergiebt sich, dafs z. B. beim Kochsalz die Massenanziehung der Salzmoleküle unter sich verschwindet gegen die Anziehungen der mit den Körpermolekülen als fest verbunden gedachten Elektricitäten.

(1) Jahresber. f. 1857, 152; Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 216. — (2) Pogg. Ann. **127**, 55. — (3) Compt. rend. **80**, 280. — (4) Pogg. Ann. **156**, 618. — (5) Jahresber. f. Physik v. Fr. Zamminer f. 1857, 241.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben über die *Ersetzung elektropositiver Metalle durch negative* in einem Element einige Beobachtungen angestellt. Sie finden es auffallend und mit der gewöhnlichen elektrochemischen Theorie unvereinbar, dafs zwei dem negativen Ende der Spannungsreihe nahestehende Metalle sehr positive, wie z. B. Kalium, aus seinen Verbindungen elektrolytisch verdrängen können, und haben solche Elektrolysen mehrfach vorgenommen. Verband man ein Platinblech und ein Magnesiumblech durch einen Draht und hing sie in zwei durch Pergamentpapier getrennte Abtheilungen eines mit neutraler Chlorkaliumlösung gefüllten Trogs, so war nach einer Stunde die Umgebung des Magnesiums etwas getrübt und schwach alkalisch und gab mit schwefels. Magnesia keinen Niederschlag, während die Umgebung des Platins klar, etwa 8 mal so stark alkalisch war und mit diesem Salz einen starken Magnesiahydratniederschlag gab. Zugleich hatte vom Platin eine kräftige Wasserstoffentwicklung stattgefunden, die nach 20stündigem Stromschlufs noch fortdauerte und erst mit völliger Verzehrung des Magnesiums endigte. Chlornatrium, Chlorammonium, die Chloride von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, sowie die schwefels. und salpeters. Salze von Kali und Natron ergaben gleiche Resultate.

G. Janeczek (2) fafst die *Elektrolyse des Wassers* als einen Zerfall in H und HO auf, wonach Wasserstoffsuperoxyd das primäre, freier Wasserstoff das secundäre Product der Zersetzung $2(OH) = H_2O + O$ ist. Diese Auffassung erklärt leicht die häufige Bildung von Metallhydroxyden am negativen Pol bei der Elektrolyse *verdünnter* Metallsalzlösungen, indem Metallsalz und Wasser gleichzeitig zersetzt werden. Läfst man, um zu entscheiden, ob in analoger Weise Aetzkali, KOH, in K und OH zerlegt wird, den Strom durch entwässertes geschmolzenes KOH gehen, so beobachtet man am positiven Pol

(1) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 47. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1018.

eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, am negativen aber nur das Auftreten glänzend metallischen Kali's ohne Wasserstoff. In einem geschlossenen, das Auffangen der Gase gestattenden Silbercylinder ausgeführt liefert aber der einige Zeit fortgesetzte Versuch Wasserstoff und Sauerstoff neben einander, und Wasserdampf verdichtet sich in den Entwicklungsröhren. Dieser erklärt sich durch die obige Gleichung; der Wasserstoff entsteht aber wahrscheinlich durch Einwirkung des Kaliums auf das Aetzkali, denn seine Entwicklung dauert bei fortgesetzter Erwärmung auch nach der Unterbrechung des Stroms lange fort, und nach ihrer Beendigung giebt die Schmelze in Wasser geworfen keine weitere Wasserstoffentwicklung, wie sie bei sofortiger Erkaltung nach Stromschlufs unfehlbar eintritt. Es erscheint hiernach für das elektrolytische Gesetz der Ausdruck geboten, dafs der Strom bei seinem Durchgang durch verschiedene flüssige Verbindungen in gleichen Zeiten gleich viel Valenzen löst, also in allen die gleiche Arbeit leistet.

Goppelsröder (1) kündigt eine Arbeit über die *Elektrolyse aromatischer Verbindungen* an, woraus Er einstweilen mittheilt, dafs Er Anilinschwarz mittels directer Oxydation des Anilins durch elektrolytischen Sauerstoff erhalten habe. — Durch Elektrolyse erlange man häufig nicht dieselben Resultate, wie bei Zersetzung durch chemische Reagentien. Wenn man die Elektrolyte in einer Mischung mit anderen Körpern der Elektrolyse unterwerfe, so könne man oft eine chemische Einwirkung der Radicale dieser Körper hervorrufen.

Becquerel (2) hat Seine Untersuchungen über *Intensität der capillar-elektromotorischen Kräfte und die Erscheinungen bei ihrer Combination mit Volta'schen Elementen* fortgesetzt (3). Legt man auf beide Flächen der porösen Scheidewand eines Elektrocapillarapparates je ein vielfach fein durchlöchertes Platinblech und verbindet diese beiden Elektroden durch die Pol-

(1) Compt. rend. **81**, 944. — (2) Compt. rend. **80**, 585. — (3) Jahresber. f. 1874, 131, 133.

drähte eines sehr empfindlichen Galvanometers, so zeigt dieses keinen Strom an, woraus Becquerel schliefst, dafs der erzeugte Capillarstrom eine ihm äquivalente Wirkung erzeugt. Wenn man aber die negative Platte mit dem negativen Pol, die positive mit dem positiven Pol eines Daniell'schen Elementes verbindet, so addiren sich die elektrochemischen Wirkungen. — Wird ein Elektrocapillarapparat beiderseits mit Kupfernitratlösung gefüllt und auf der einen Seite eine mit dem positiven Pol eines Elements verbundene Kupferplatte, auf der anderen eine mit dem negativen Pol verbundene Platinplatte eingetaucht, so bildet sich auf der positiven Seite der Scheidewand kein Kupferniederschlag, so lange nicht Spuren von Kupfer an derselben vorhanden sind, weil dann kein Elektrocapillarstrom vorhanden ist. Ist aber etwas Kupfer an der Scheidewand vorhanden, so vermehrt es sich rasch. Man kann auch mit zwei Flüssigkeiten analoge Resultate erhalten, die schon früher (1) beschrieben wurden und durch das Auftreten zweier Ströme zu erklären sind, welche davon abhängen, dafs der durch den Strom der Kette aus dem die negative Elektrode umgebenden Schwefelnatrium ausgeschiedene Schwefel auf seinem Wege zum positiven Pol in der Membran das auf der negativen Seite ausgeschiedene Metall in Schwefelmetall verwandelt, wenn er zu ihm eine starke Verwandtschaft hat. — Ersetzt man das Schwefelnatrium durch Aetzkali und läfst eine Bleiplatte als negative Elektrode eintauchen, während sich auf der positiven Seite Bleinitrat befindet, so erhält man auf der negativen Seite der Scheidewand einen Bleibaum und gleichzeitig Bleioxyd, welches letztere *allein* auftritt, wenn keine Kette wirkt. Aus Kupfernitrat erhält man mit oder ohne Kettenstrom nur blaues krystallisirtes, mit Doppelbrechung begabtes Kupferoxyd, und wenn statt des Aetzkali's das kohlens. oder doppelt-kohlens. Salz angewandt wird, das mit denselben physikalischen Eigenschaften begabte

(1) Jahresber. f. 1874, 133.

kohlens. Kupferoxydhydrat. — Trennt man eine concentrirte Aetzkalilösung von Salpetersäure durch eine Scheidewand aus spiralförmig zusammengerolltem Pergamentpapier, wodurch ein Platindraht gesteckt ist, so erhält man ein Sauerstoffelement, weil sich an dem mit dem Kali in Berührung befindlichen Drahtende Sauerstoff entwickelt, am anderen Untersalpetersäure. Nimmt man statt der Salpetersäure die Chloride des Eisens oder des Kaliums, oder Kupferchlorür, so zeigt sich nach einigen Stunden fortgesetzte Gasentwicklung auf dem in's Kali eintauchenden Drahtstück. Mit Chromchlorür, Schwefelsäure und Salzsäure erhielt man eine kaum merkliche Gasentwicklung. — Wird als Scheidewand ein mehr oder weniger stark gepreſster Platinschwamm benutzt, so erhält man verwickelte Erscheinungen: Es entsteht z. B. Fluorcalcium aus Chlorcalcium und Fluorammoniumlösungen. Nimmt man Schwefelnatrium und Salpetersäure, so verbindet sich der Sauerstoff theilweise mit dem Schwefel, theilweise mit dem Natrium des ersteren und Untersalpetersäure wird frei. — Die Elektrocapillarwirkungen werden durch Verdünnung einer Lösung sehr geschwächt. Eine 50fach verdünnte Kupfernitratlösung mit gesättigter Schwefelalkalilösung giebt kein metallisches Kupfer mehr, sondern nur noch Chlorkupfer.

Becquerel (1) hat auch das gegenseitige *Verhältniſs von Elektrocapillarwirkung und Endosmose* erörtert; bezüglich der Bedingungen, unter denen die eine oder die andere, oder beide zugleich auftreten, fand Er: 1. Es müssen zwei chemisch auf einander wirksame Flüssigkeiten durch eine permeabele Scheidewand von organischer oder unorganischer Natur getrennt sein. 2. Elektrocapillarströme können nur dann entstehen, wenn die Permeabilität nicht so groſs ist, daſs Diffusion oder Filtration stattfindet; denn sonst entstehen durch doppelte Zersetzung krystallinische oder amorphe Niederschläge. 3. Die Permeabilität muſs von einer Capillarwirkung herrühren, welche genügt, um die beiden

(1) Compt. rend. 80, 411.

Flüssigkeiten zur Berührung und damit zur chemischen Wirksamkeit zu bringen, aus welcher dann genügende Elektricitätsentwickelung erfolgt zur Erzeugung eines Elektrocapillarstroms längs den Porenwandungen, welcher hinreicht zu elektrochemischer Zersetzung. Sind die Poren so eng, dafs sämmtliche eintretende Flüssigkeit elektrochemisch zersetzt werden kann, so findet gar keine Endosmose und Diffusion statt. 4. Sind die Poren gröfser, so geht die unzersetzt bleibende Lösung hindurch und diffundirt nach der anderen Seite. Der Durchgang wird dann durch die mechanisch fortführende Wirkung des elektrochemisch erzeugten Stromes befördert. 5. In den Organismen scheinen die Bedingungen für die Erzeugung von Elektrocapillarströmen erfüllt zu sein, denn man beobachtet keine durch Diffusion veranlafsten doppelten Zersetzungen. 6. Die Intensität der Elektrocapillarströme hängt von der chemischen Anziehung der Flüssigkeiten und von der Gröfse der Poren ab, deren Durchmesser so sein mufs, dafs alle durch den Contact der Flüssigkeiten erzeugte Elektricität zur Strombildung verwandt wird. Die Flüssigkeiten müssen Leiter der Elektricität sein und die Scheidewände dürfen durch dieselben nicht chemisch oder physikalisch verändert werden. Die Fortsetzung dieser Arbeit bezieht sich wieder (1) auf die Organismen. Es wurde festgestellt, dafs die inneren Theile der Muskeln gegen die peripherischen sich negativ verhalten, woraus geschlossen wird, dafs erstere sich stärker oxydiren als letztere. — Eiweifs (mit 4 Vol. Wasser) verhält sich gegen destillirtes Wasser, Salzwasser, Wein und Essigsäure, wenn es von ihnen durch eine poröse Scheidewand getrennt ist, stets negativ. — Anwendungen auf die Pflanzen, namentlich die Knollengewächse, deren Inneres auch negativ gegen die Schale gefunden wurde, beschliefsen die Arbeit, welche in einer ausschliefslich auf die *organischen Körper als Elektromotoren* bezüglichen ferneren Abhandlung (2) ihre Fortsetzung finden.

(1) Jahresber. f. 1874, 133. — (2) Compt. rend. 81, 1002.

Onimus (1) erklärt die *Wirkung der metallischen Aetzmittel* durch elektrocapillaren Metallniederschlag in den als poröse Scheidewand auftretenden thierischen Geweben.

G. Lippmann (2) legt Seine theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die *Beziehung zwischen den elektrischen und Capillaritätserscheinungen* ausführlicher (3) dar und hält sie gegen Quincke's Kritik (4) aufrecht. Folgende beiden in innerem Zusammenhang stehenden Gesetze beherrschen die Erscheinungen : 1. Die Capillaritätsconstante an der Trennungsfläche von Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure ist eine Function der elektrischen Differenz in dieser Fläche. Die Function erreicht bei wachsender Spannungsdifferenz ein Maximum für etwa 0·9 Daniell und nimmt bei 2 Daniell ungefähr wieder den Werth an, den sie bei 0·12 Daniell hatte. 2. Wenn durch mechanische Mittel eine flüssige Oberfläche deformirt wird, so ändert sich in ihr die elektrische Differenz in dem Sinne, daſs die nach dem ersten Gesetze entwickelte Oberflächenspannung sich der Fortsetzung der Bewegung widersetzt. — Lippmann erklärt auf diese Weise auch die Impulsion des Quecksilbers als Elektrode und verschiedene der von Quincke untersuchten Erscheinungen (5) beim ungleichzeitigen Eintauchen von Elektroden in Flüssigkeiten. — Derselbe (6) macht darauf aufmerksam, daſs eine durch eine feine eintauchende Platinspitze zum Boden abgeleitete, durch Annäherung einer Harzstange *elektrisirte Wasserfläche* an der Platinspitze Sauerstoffbläschen entwickelt, während der entsprechende Wasserstoff versteckt bleibt. Dieser ist weder gebunden noch gelöst und muſs ganz an der Oberfläche des Wassers enthalten sein, wo auch die elektrische Ladung ausgebreitet ist.

W. Beetz (7) bespricht eine unter der Aegide von Tait

(1) Compt. rend. **81**, 832. — (2) Ann. chim. phys. [5] **5**, 494. — (3) Jahresber. f. 1873, 120. — (4) Jahresber. f. 1874, 122. — (5) Jahresber. f. 1874, 123. — (6) Compt. rend. **81**, 280; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 330. — (7) Pogg. Ann. **154**, 450.

erschienene Arbeit von Ewing und Mac Gregor (1) über *Elektricitätsleitung in Elektrolyten*, die sich durch besonders naive und verständnifslose Kritik von Beetz's (2), Paalzow's (3), Kohlrausch's und Nippoldt's (4) Arbeiten auszeichnet. Die Autoren unterschätzen gewaltig die Wirkung der Polarisation, die auch nach sehr kurzer Schliefsungsdauer des Stroms schon eintritt, so dafs Ihre absoluten Werthe für die Leitungsfähigkeit der Salzlösungen zu klein ausgefallen sind.

v. Kobell (5) giebt eine rohe Methode an, um die *elektrische Leitungsfähigkeit von Kohle* zu prüfen und fand mittels derselben, dafs solche Anthracite und Kohlen, die der Einwirkung eingedrungener feurig-flüssiger Gesteine unterworfen waren, eine hohe, dem Graphit nahekommende Leitungsfähigkeit besitzen und dafs ungestört abgelagerte Kohlen, wie der Anthracit von Wales, sehr schlechte Leiter sind, durch Erhitzen bis zur Rothgluth aber gut leitend werden.

W. Whitehouse (6) bestimmte die Leitungsfähigkeit des *Glases* (von nicht untersuchter Zusammensetzung) bei verschiedenen Temperaturen. Ein $3^3/_4$ Zoll langes, $^5/_8$ Zoll dickes, in der Wand 0·01 Zoll starkes Glasrohr, aufsen und innen von Quecksilber umgeben, in welches die Elektroden eintauchten, gab folgende Widerstände w in Ohmaden ausgedrückt, bei den Temperaturen t^0 C. :

t =	165°	185°	210°	255°	270°	300°
w =	229500	100000	69000	22500	9000	6800.

J. Perry (7) hat die *elektrische Leitungsfähigkeit des Glases* namentlich bezüglich seiner Verwendbarkeit zu elektrometrischen Apparaten untersucht. Er fand Flintglas zu diesem Zweck am geeignetsten. Die *Abhängigkeit von der Temperatur* stellt sich annähernd durch die Formel dar : $C = ca^t$, worin c

(1) Transact. of the R. Society of Edinburgh 27, 51 (1872 bis 1873). — (2) Pogg. Ann. 117, 1. — (3) Jahresber. f. 1868, 91. — (4) Jahresber. f. 1869, 154. — (5) Von Bauermann mitgetheilt Phil. Mag. [4] 50, 24; Dingl. pol. J. 217, 429; Naturforscher 1875, 312. — (6) Chem. News 31, 265. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 23, 468.

die Leitungsfähigkeit bei 74·4° C., C diejenige bei 74·4 + t und a = 1·027 ist. — Absolute Werthe hofft Perry später mittheilen zu können.

W. Thomson (1) schloſs hieran eine Untersuchung der *elektrolytischen Leitungsfähigkeit des erwärmten Glases*, indem Er eine Flintglasplatte zwischen eine Zink- und Kupferplatte brachte und die Ladung untersuchte, welche diese beiden Platten annahmen. Bei Temperaturen von etwa 50° wurden diese Ladungen bereits eben so groſs, wie die bei flüssigen Elektrolyten eintretenden, brauchten aber zu ihrer Herstellung eine gewisse, bei höherer Temperatur kürzer werdende Zeit. Zwischen 100° und 120° war die endliche Ladung wieder etwas geringer. Beide Metallplatten waren nach den Versuchen auf der dem Glas zugewandten Seite dick oxydirt, die Glasplatte selbst wolkig. Drei glättere Platten zeigten dagegen keine Spur von Zersetzung.

Th. du Moncel (2) hat in der Fortsetzung Seiner Mittheilungen über das *elektrische Leitungsvermögen schlechtleitender Körper* (3) gezeigt, daſs viele Mineralien, namentlich amorphe Kiesel, bei der Untersuchung ihrer Leitungsfähigkeit eine Polarisation zeigen, die von ihrer Versetzung in den diëlektrischen Zustand herrührt, so daſs man bei ihnen eine *elektrolytische* und eine *elektrotonische Leitungsfähigkeit* unterscheiden muſs. Die Wirkungen dieser beiden Eigenschaften compliciren sich mit den schon (3) besprochenen der Feuchtigkeit und der Wärme und bewirken auch die schon von F. Braun beobachteten (4) und jetzt von du Moncel weiter untersuchten (5) auffallenden Erscheinungen an Schwefelmetallen und anderen metallischen Mineralien, bei denen auch die thermoelektrischen Eigenschaften mit in's Spiel kommen. An pflanzlichen und thierischen Körpern, sowie an verschiedenen Flüssigkeiten läſst sich ähnliches wahrnehmen (6). —

(1) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 468. — (2) Compt. rend. **81**, 312, 390, 425; Instit. 1875, 378. — (3) Jahresber. f. 1874, 136. — (4) Jahresber. f. 1874, 137. — (5) Compt. rend. **81**, 514, 649. — (6) Compt. rend. **81**, 864.

Eine Untersuchung über die Leitungsfähigkeit von pulverförmigen Körpern schliefst sich an (1).

H. Dufet (2) hat F. Braun's Beobachtungen (3) wenigstens für den *Eisenkies* (Pyrit) nicht bestätigt gefunden. Ihm zeigte sich dessen *Leitungsfähigkeit* wie eine rein metallische, unabhängig von der Stromrichtung und mit der Zeit höchstens um 1 Proc. variabel; dagegen aber für verschiedene Stücke, je nach ihrer inneren Beschaffenheit und der Schneiderichtung äufserst verschieden.

E. Wiedemann (4) hat, abweichend von Buff (5), gefunden, dafs die *Haloïdverbindungen des Bleis* nicht rein metallisch leiten, sondern eine mit höherer Temperatur zunehmende Elektrolyse erleiden. Dagegen stimmt Er mit Buff in der Wahrnehmung überein, dafs ihr Leitungsvermögen mit der Temperatur stark zunimmt. Bei geschmolzenem und wieder erstarrtem Chlorblei wuchs der Ausschlag des Galvanometers zwischen den Temperaturen von 80° und 200° C. von 5·5 auf 580. Die Polarisation in Folge von Elektrolyse machte sich bei 110° mit einem Ausschlag von 6 bemerklich und wuchs, bis sie bei 200° einen Ausschlag von 160 bewirkte. Pulverisirtes Chlorblei zeigte ein analoges Verhalten. Pulverisirtes und festgestampftes Bromblei gab zwischen 185° und 325° einen von 4 auf 210 wachsenden Ausschlag; eben solches Jodblei zwischen 200° und 300° Ausschläge von 3 bis 192. Die Polarisation wurde bei diesen zwei Verbindungen erst bei etwa 260° mit $1^1/_2$ bez. 1 bemerklich und wuchs bei der oberen Temperaturgrenze auf 3, bez. 2.

F. Braun (6) hat gefunden, dafs die sogenannte *unipolare Elektricitätsleitung der Gase* (7), welche eintritt, wenn zwei Elektroden in eine Flamme eingeführt werden, aus der Uebereinanderlagerung zweier Ströme zu erklären sei, eines Thermo-

(1) Compt. rend. **81**, 766. — (2) Compt. rend. **81**, 628. — (3) Jahresber. f. 1874, 187. — (4) Pogg. Ann. **154**, 318 aus den Ber. der Königl. Sächs. Ges. der Wiss. 1874; N. Arch. ph. nat. **52**, 338. — (5) Jahresber. f. 1859, 89. — (6) Pogg. Ann. **154**, 481. — (7) Jahresber. f. 1874, 189.

stroms, der aus der im Allgemeinen verschiedenen Temperatur beider Elektroden, und eines Contactstroms, der aus ihrer Umgebung mit im Allgemeinen verschiedenen chemischen Producten entspringt. Ueberwiegt letzterer, so hat ein Strom, dessen elektromotorische Kraft die seinige nicht übersteigt, stets in der Richtung gegen den Contactstrom (und meist auch gegen den gesammten Flammenstrom) geringeren Widerstand, als mit demselben. Will man die Erscheinungen als Uebergangswiderstand auffassen, so ist ein solcher nicht nur an der Kathode, sondern auch an der Anode, mit der Stromdichtigkeit erheblich wachsend, nachweisbar; doch läfst sich für beide kein einfaches Gesetz aufstellen. — Die Intensität eines Stroms, welcher in der Richtung der besseren Leitungsfähigkeit fliefst, nimmt ab, wenn die in einem horizontalen Querschnitt der Flamme befindlichen Electroden einander genähert werden. Bei umgekehrter Stromrichtung ist das Verhalten normal.

A. Oberbeck (1) hat den *Leitungswiderstand der Luft* zu bestimmen gesucht, indem Er mittels eines Funkenmikrometers den Inductionsfunken verschieden lange Luftstrecken durchschlagen liefs und die Stromstärke änderte. Durch Einschaltung dreier verschiedener Widerstände erhielt Er drei durch Kurven darstellbare Beobachtungsreihen, für die Abhängigkeit der Stromstärke von der Schlagweite und indem Er die, gleichen Stromstärken entsprechenden, Schlagweiten aus den drei Kurven combinirte, wodurch Er vor Temperatur- und sonstigen Verschiedenheiten bewahrt zu sein annehmen konnte, erhielt Er Werthe für den Widerstand von 1 mm Funkenbahn ausgedrückt in Theilen des eingeschalteten Widerstandes. Der Luftwiderstand ergab sich ziemlich constant, mit Abweichungen bis zu 0·2 des ganzen Werthes, die theilweise aus der Erweiterung der Funkenbahn bei gröfseren Schlagweiten erklärt werden können.

(1) Pogg. Ann. 155, 80.

E. Edlund (1) hat durch Versuche an Wasser und verdünntem Alkohol bewiesen, dafs der *elektrische Leitungswiderstand von der Bewegung des Leiters abhängig* ist, dafs er in der Richtung der Bewegung geringer, gegen die Bewegung gröfser als im Ruhezustand ist. Er sieht darin eine Bestätigung Seiner unitarischen Theorie der Elektricität (2).

A. Oberbeck (3) erörtert eine neue Methode zur Bestimmung des *Leitungswiderstandes sehr schlecht leitender Flüssigkeiten* und giebt einige vorläufige Resultate. Als Einheit dient der Widerstand einer concentrirten neutralen Lösung von Kupfervitriol. Destillirtes Wasser giebt keine constanten Resultate, weil die geringsten Mengen beigemischter Salze bedeutende Aenderungen bewirken. Eine Sorte hatte den Widerstand 390, bei anderem, vermuthlich reinerem, wurde ein fünfmal so grofser Widerstand gefunden. Jenes mit 0·033 Proc. Kochsalz in Lösung ergab den Widerstand 54, mit eben so viel Salmiak 40; das Gemisch beider zu gleichen Theilen 47, also das arithmetische Mittel. Der Widerstand des Alkohols ist = 18000, des Aethers = 40000, des Schwefelkohlenstoffs noch bedeutend gröfser. Der Widerstand des Wassers von 390 sinkt durch Zusatz von 0·1 Proc. $CdBr_2$ auf 52, von 0·1 Proc. $CuCl_2$ auf 30, 5 Proc. $CuCl_2$ auf 1; der des Alkohols durch 0·1 Proc. $CdBr_2$ auf 1090, 0·1 Proc. $CuCl_2$ auf 243, 5 Proc. $CuCl_2$ auf 25.

W. G. Adams (4) hat den *Einflufs der Magnetisirung auf den elektrischen Leitungswiderstand* von Eisen und Stahl bestimmt und folgende Schlüsse gezogen: 1. Läfst man einen Strom durch einen Stab von gehärtetem Stahl gehen, so wird hierdurch dessen Widerstand vermindert (5), in weichem Stahl oder weichem Eisen aber vermehrt. 2. Wenn ein gehärteter Stahlstab in der Axe einer Drahtspirale liegt und durch einen die Spirale durchfliefsenden Strom magnetisirt wird, so erfährt er eine Verminderung seines Leitungswiderstandes, welche nahezu

(1) Pogg. Ann. 156, 251. — (2) Jahresber. f. 1872, 104. — (3) Pogg. Ann. 155, 595. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 23, 533. — (5) Dies steht im Widerspruch mit Herwig's Erfahrung, Jahresber. f. 1874, 135.

proportional dem Quadrat der inducirenden Stromstärke ist. 3. Wenn weicher Stahl oder weiches Eisen longitudinal oder transversal magnetisirt werden, so vermehrt sich ihr Leitungswiderstand annähernd proportional dem Quadrat der inducirenden Stromstärke, doch so dafs bei grofsen Werthen der letzteren das Verhältnifs des Widerstandes zu ihrem Quadrat abnimmt.

W. G. Adams (1) hat den *Einflufs des Lichts auf den Leitungswiderstand des Selens* (2) näher erforscht. Vorbereitende Versuche ergaben, dafs der Widerstand des unbeleuchteten Selens langsam und regelmäfsig zunimmt in Folge der Erwärmung durch den Strom, dafs er sich dagegen bei zunehmender Stärke des Stroms vermindert. Bei Anwendung von 5 bez. 30 Leclanché - Elementen waren die Widerstände desselben Seleniumdrahtes nach einigen Stunden = 5750 bez. 4800 Ohmaden. — Temperaturzunahme vermehrt den Widerstand des unbeleuchteten Selens, Beleuchtung vermindert ihn; nach Lichtabschlufs kehrt er nahezu zum früheren Werth zurück. Aussetzung gegen volles Tageslicht kann ihn um $^1/_4$ des ganzen Werthes vermindern. Anwendung absorbirender Medien ergab, dafs die dunkelen Wärmestrahlen und die sogenannten chemischen Strahlen (Violett und Ultraviolett) von sehr geringem Einflufs sind, dafs dagegen die Wirkung ungefähr proportional der Helligkeit ist und ihr Maximum deshalb im Grünlichgelb des Spectrums liegt. Während die gewöhnliche Flamme des Bunsen'schen Brenners nur eine sehr geringe Veränderung bewirkte, verminderte sie, durch Verschliefsen der Luftlöcher leuchtend gemacht, den Widerstand um $^1/_4$; selbst eine gewöhnliche Wachsstockflamme von nur $^1/_{40}$ der Lichtstärke der vorigen verminderte den Widerstand um $^1/_8$; volles Mondlicht um etwa $^1/_{40}$.

W. Siemens (3) hat auf die Abhängigkeit des Wider-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 535. — (2) Jahresber. f. 1873, 130; f. 1874, 135. — (3) Dingl. pol. J. **217**, 61 aus Verhandl. des Vereins f. Gewerbefleifs, Sitzungsber. vom 7. Juni 1875.

standes des Selens vom Licht die Construction eines *elektrischen Photometers* begründet, nachdem es Ihm gelungen war (1), durch lange Erhitzung des amorphen Selens bis nahe zu seinem Schmelzpunkt (auf 210° C.), oder durch Auskrystallisirenlassen aus der langsam abgekühlten geschmolzenen Masse, eine Modification desselben darzustellen, welche besser leitet als gewöhnliches Selen, weit mehr vom Licht beeinflufst, von Wärmestrahlen nicht wesentlich afficirt wird und seine Eigenschaften ziemlich constant beibehält. Aufserdem nimmt die Leitungsfähigkeit dieser Modification mit steigender Temperatur ab. — Die Lichtintensitäten werden durch dieses Instrument unabhängig von der Farbe galvanometrisch bestimmt.

F. Rossetti (2) hat das *specifische Inductionsvermögen der Nichtleiter* untersucht und die betreffende Constante, die der Dielektricitätsconstante proportional zu sein scheint, für einige Körper bestimmt. Indem diejenige der Luft = 1 gesetzt wurde, fand sich: Glas = 3·45, Wallrath = 2·18, Hartgummi = 2·05, Schwefel = 1·81 (3).

P. Silow (4) hat die *Dielektricitätsconstante des Terpentinöls* $D = 2{\cdot}221$ gefunden, woraus $\sqrt{D} = 1{\cdot}490$, während sich aus dem Brechungsverhältnifs dieser Werth = 1·459 berechnet.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

D. Tommasi (5) hat eine *neue Quelle von Magnetismus* entdeckt. Läfst man Wasserdampf von 5 bis 6 atm Druck durch ein 2 bis 3 mm dickes spiralförmiges Kupferrohr um einen

(1) Berl. Acad. Ber. 1875, 280; Pogg. Ann. **156**, 334; Phil. Mag. [4] **50**, 416. — (2) N. Arch. ph. nat. **52**, 68; Ausz. aus Atti dell' Istituto Veneto di Scienze [4] **2**; Naturforscher v. 14. Nov. 1874. — (3) Vgl. die von Boltzmann und von Schiller bestimmten Werthe, Jahresber. f. 1874, 141. — (4) Pogg. Ann. **156**, 388. — (5) Compt. rend. **80**, 1007; Pogg. Ann. **155**, 176.

Eisencylinder kreisen, so wird er magnetisch und bleibt es, so lange der Dampfstrom wirkt. Man hat also einen *Dampfmagnet*. — Maumené (1) glaubt die Erscheinung durch einen thermoelektrischen Strom erklären zu müssen, der durch die Temperaturdifferenz zwischen der erhitzten Innenwand und der kalten Aufsenwand der Röhre entstehe.

A. L. Holz (2) hat in einer Fortsetzung Seiner Untersuchungen über *Stabmagnetismus* (3) an elektrolytisch erzeugtem Eisen, dessen Darstellung und physikalische Eigenschaften an einer späteren Stelle dieses Berichtes besprochen werden, sowie an Stahlstäben als allgemeinstes Ergebnifs gefunden, dafs die magnetische Coërcitivkraft der Stahlmagnete, wie der elektrolytisch erzeugten Eisenmagnete abhängig ist von der Entfernung der Moleküle derselben, indem das magnetische Moment durch jeden Procefs wächst, wobei die Abstände der Theilchen vergröfsert werden.

Trève und Durassier (4) haben gefunden, dafs der *Magnetismus sehr sorgfältig homogen dargestellter Stahlstäbe* diese gleichmäfsig bis ins Innerste (bei 16 mm Dicke) durchdringt, d. h. bei Auflösung des Magnets proportional dem Gewicht abnimmt; dafs das magnetische Moment mit dem Kohlengehalt zunimmt, und um so gröfser ist, je tiefer die Temperatur des Wassers ist, worin die Härtung stattfand; bei gleicher Temperatur dagegen gröfser wenn Wasser als wenn Oel als Abkühlungsmittel gewählt wird.

L. Külp (5) hat an zwei Eisenstäben von gleichen Dimensionen und gleichem Gewicht, wovon der eine faseriges, der andere körniges Gefüge hatte, gezeigt, dafs die *Textur ohne Einflufs auf den Magnetismus* sei, in so fern die durch gleiche Stromstärken inducirten magnetischen Momente fast genau gleich waren.

(1) Compt. rend. **80**, 1138. — (2) Pogg. Ann. **154**, 67. — (3) Jahresber. f. 1874, 144. — (4) Compt. rend. **80**, 799; **81**, 1123, 1246; Bemerkung hierzu von Jamin **81**, 1126. — (5) Pogg. Ann. **155**, 320.

W. Thomson (1) hat alte Untersuchungen (2) über die *Wirkung von Zugkräften auf die Magnetisirbarkeit von Drähten* wieder aufgenommen. Er fand, dafs Klavierstahldraht, senkrecht im Inneren einer Inductionsspirale aufgehängt und durch Gewichte gespannt, sowohl einen schwächeren inducirten, als einen schwächeren bleibenden Magnetismus erlangt, als ohne Belastung. Die Differenz ist für den bleibenden Magnetismus bedeutender. Die Veränderung der Magnetisirung bei wiederholtem Schliefsen und Oeffnen des Inductionsstromes ist gröfser bei gespanntem Draht als bei ungespanntem. Bei Drähten von ganz weichem Eisen hängt das Resultat von der Stärke der magnetisirenden Kraft ab. Wenn dieselbe einen gewissen Werth nicht erreicht, so vermehrt die Spannung den inducirten Magnetismus; überschreitet jene den kritischen Werth, so vermindert die Spannung den Magnetismus. Die Veränderung bei wiederholter Oeffnung und Schliefsung ist bei weichen Eisendrähten immer kleiner bei gespanntem Draht, also umgekehrt wie beim Stahldraht.

E. Duchemin (3) empfiehlt *galvanische Vernickelung von Compafsnadeln*, um sie gegen das Rosten zu schützen. Die Magnetisirung vernickelter Stahlnadeln hat keinerlei Schwierigkeit.

H. A. Rowland (4) hat sich in zwei aufeinander folgenden Arbeiten mit der *Magnetisirbarkeit von Eisen, Nickel und Kobalt* beschäftigt. Die Haupterscheinungen, bei den drei Metallen nur quantitativ verschieden, sind folgende : 1) Der Widerstand gegen die Magnetisirung nimmt, während die magnetisirende Kraft wächst, ab bis zu einem Minimum, worauf sie unbegrenzt wächst. 2) Dieser Widerstand ist bei Nickel und Kobalt von der Temperatur abhängig und nimmt bei Kobalt mit steigender Temperatur ab, bei Nickel unter schwachen Inductionskräften ebenso, unter starken dagegen wächst er bei diesem Metall. 3) Alle drei Metalle haben ein Maximum der Magnetisirbarkeit, welches aber erst unter Inductionskräften eintreten würde, die

(1) Lond. R. Soc. Proc. **22**, 445, 473. — (2) Jahresber. f. 1856, 282. — (3) Compt. rend. **81**, 882. — (4) Phil. Mag. [4] **46**, 140; **48**, 321.

praktisch nicht herstellbar sind (beim Ni wäre die Grenze noch am ersten erreichbar). 4) Dieses Maximum nimmt bei Eisen und Nickel mit steigender Temperatur, wenigstens zwischen 10° und 220°, ab; beim Eisen langsam, beim Nickel rasch.

J. Jamin (1) hat gefunden, dafs Feilspähne von weichem Eisen, oder durch Wasserstoff reducirtes Eisen und das Oxyd des Hammerschlags *durch starke Compression sehr gute Magnete* werden, dafs Beimischungen von magnetischen oder diamagnetischen Substanzen aber diese Eigenschaften stark ändern.

T. L. Phipson (2) hat die *Magnetisirung des Ilmenits* von Neuem (3) untersucht. Er hatte davon schöne Stücke aus Norwegen erhalten, vom spec. Gew. 4·8 und einem Gehalt an Titansäure von 24·60, Eisenoxydul 72·10, FeS_2 2·06, Kieselsäure 1·24 und einer Spur von Mangan. Das Mineral wirkte auf die Magnetnadel und schien aus einer Menge verschieden orientirter Theilmagnete, wahrscheinlich den einzelnen Krystallen, zu bestehen. Ein abgeschlagenes Stück von 1½ Zoll Länge und ¼ Zoll Breite wurde durch einstündiges Streichen mit einem guten Magnet selbst ein Magnet und blieb frei beweglich aufgehängt einen Monat lang im magnetischen Meridian, bis es, vermuthlich durch ein magnetisches Ungewitter, plötzlich alle Polarität verlor.

L. Smith (4) hat folgende *magnetische Anomalie des aus Meteoreisen bereiteten Eisenoxyds* constatirt. Das künstlich dargestellte, bei hoher Temperatur getrocknete Eisenoxydhydrat wird vom Magnet schwach angezogen und verliert diese Eigenschaft in schwacher Rothglühhitze. Das nach der gewöhnlichen Methode aus Lösungen von Meteoreisen hergestellte und in niederer Temperatur (110°) getrocknete Oxyd verhält sich wie das gewöhnliche, mit dem Unterschied, dafs es zwischen 400° und der Rothglühhitze entschieden magnetisch wird. Das gewöhnliche Oxyd

(1) Compt. rend. **81**, 205. — (2) Chem. News **22**, 162. — (3) Jahresber. f. 1867, 120. — (4) Compt. rend. **80**, 301.

erhält dieselben Eigenschaften durch kleine Beimengungen von Nickel- oder Kobalt- (oder beiden zugleich) oder Kupferoxyd; während Beimengungen von Mangan, Gold, Platin, Zink oder Cadmium es unbeeinflufst lassen. Wird eine Meteoreisenlösung durch viermal wiederholtes Ausfällen mit essigs. Natron, Auflösen in Königswasser und Fällen durch Ammoniak von allen Spuren von Nickel und Kobalt befreit, so erhält es die Eigenschaften des gewöhnlichen Eisenoxyds, d. h. es wird nach dem Rothglühen vom Magnet nicht mehr angezogen. Da weder Nickeloxyd noch Kobaltoxyd vom Magnet angezogen werden, so läfst sich die dargelegte Erscheinung schwer erklären.

Optisch-chemische Untersuchungen.

F. Wibel (1) hat gefunden, dafs das *Leuchten der Flamme* des Bunsen'schen Brenners durch Erwärmen der Brennerröhre hervorgerufen werden kann und schreibt deshalb das Nichtleuchten der gewöhnlichen Bunsen'schen Flamme und der nach Knapp (2) durch Einleiten indifferenter Gase entleuchteten Flammen der Abkühlung des Flammeninneren zu.

K. Heumann (3) versucht W. Stein's (4) und Blochmann's (5) Annahme hiermit in Einklang zu bringen, wonach die Verdünnung die wirksame Ursache des Nichtleuchtens sei. Das Resultat Seiner Discussion fremder und eigener Versuche ist: *Entleuchtung* kann eintreten 1) durch Abkühlung; 2) durch Verdünnung mit indifferentem Gas, welche nicht nur durch Wärmebindung, sondern, wie die gewöhnliche Bunsen'sche Flamme zeigt, auch für sich allein wirksam ist und durch Temperaturerhöhung des Flammeninneren unwirksam gemacht werden kann;

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 226. — (2) Jahresber. f. 1870, 162. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 745; Dingl. pol. J. 217, 199; Monit. scientif. [3] 5, 1103; Gazz. chim. ital. 1875, 497. — (4) Jahresber. f. 1874, 1195. — (5) Jahresber. f. 1873, 1101.

3) durch energische Zerstörung (Oxydation) der leuchtenden Materie, wobei die Leuchtkraft durch Verdünnung des Sauerstoffs mit indifferenten Gasen wiederhergestellt wird.

Derselbe zeigt (1), daſs der *Abstand zwischen Flamme und Brenner* nur eine Folge der Abkühlung ist, wie sie durch jeden kalten, der Flamme genäherten Körper hervorgebracht wird.

Ein Ungenannter (2) lehrt *Brechungsindices von Flüssigkeiten* ohne Gebrauch getheilter Instrumente bestimmen.

Pisati und Paternò (3) haben die *Brechungsindices von Benzol, Cymol und Thymol* (4) bestimmt. Für Thymolacetat $C_{10}H_{13}(C_2H_3O)O$ aus natürlichem Thymol (*A*) und Cymothymol (*B*) wurde gefunden :

Spec. Gewicht bei 0°	*A* = 1·009136	*B* = 1·010680
„ „ „ 100°	0·924240	—
Siedepunkt bei 758 mm	244·7°	245·8°
Brechungsindex für *D*	1·490788	1·491281.

Für Methylthymol $C_{10}H_{13}(CH_3)O$ aus beiden Thymolen :

Spec. Gewicht bei 0°	*A* = 0·953898	*B* = 0·954814
„ „ „ 100°	0·869281	0·870459
Siedepunkt bei 761 mm	216·7°	216·8°
Brechungsindex für *D*	1·502400	1·501894.

Die Verfasser glauben sich durch die Differenzen zwischen *A* und *B* berechtigt, darin zwei isomere Thymole zu erblicken, was auch durch das Verhalten der beiden Thymosulfosäuren bestätigt werde.

E. Gripon (5) fand folgende *physikalische Eigenschaften von Collodiumhäutchen*, die in der Dicke von 0·0081 bis 0·0088 mm auf Spiegelglasplatten hergestellt waren. Der Brechungindex = 1·5108; Polarisationswinkel = 56°25′. Sie können zur Construction von polarisirenden Säulen für Luft und Wärme dienen. Das einfache Häutchen ist sehr diatherman. Es läſst 0·91 leuch-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 952. — (2) Chem. News 32, 54 aus den Proc. of the American Academy of Arts and Sciences. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 71. — (4) Bezüglich der Darstellung siehe Jahresber. f. 1874, 395. — (5) Compt. rend. 80, 882; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7, 176.

tende Wärme und 0·70 von der des siedenden Wassers durch; von Wasser zwischen 50° und 20° C. geht nur 0·50 der ausgestrahlten Wärme hindurch.

W. Wernicke (1) hat durch eine eigenthümliche Methode mittels des Vierordt'schen Doppelspaltes (2) die *Brechungs- und Extinctionsexponenten von Strahlen* bestimmt, *die in metallisch undurchsichtigen Körpern absorbirt werden*, indem Er letztere in ganz dünnen Schichten anwandte. 1) Festes *Fuchsin* : die Brechungsindices der Fraunhofer'schen Linien *A*, *B*, *C*, *G*, *H* lassen sich direct mittels eines kleinen Prismas bestimmen. Folgende Tabelle ist ein Auszug derjenigen des Autors. Unter der Reihe λ sind zur Uebersicht die Wellenlängen der Fraunhofer'schen Linien *D*, *E*, *F*, die in die absorbirte Spectralregion fallen, mit aufgenommen.

	A	*B*	*C*		*D*					*E*
λ =	760	688	656	598	589	581	571	550	582	526
n =	1·78	1·81	1·90	2·293		2·326	2·372	2·016	1·875	
			F						*G*	*H*
λ =	522	489	485	488	469	460	448	438	429	894
n =	1·755	1·593		1·580	1·486	1·288	1·224	1·295	1·81	1·54.

Der Verlauf der Werthe von *n* rechtfertigt Kundt's theoretische Anschauungen (3) vom Wesen der Körper mit Oberflächenfarben. 2) Beim *Silber* variiren die Brechungsindices zwischen *C* und *G* $^1/_2$ *H* von 4·78 bis 3·18 und die Versuche zeigen, daſs der Exstinctionscoëfficient unabhängig vom Einfallswinkel ist, entgegen der Cauchy'schen Theorie der Metallreflexion.

Nodot (4) empfiehlt zur Demonstration der *konischen Refraction* statt Aragonit, von dem hinreichend dicke Krystalle selten sind, 1) Zucker, bei dem eine natürliche Fläche senkrecht gegen eine optische Axe steht, 2) saures chroms. Kali, bei dem eine Spaltungsfläche so steht und 3) Weinsäure, bei welcher

(1) Berl. Acad. Ber. 1874, 728; Pogg. Ann. **156**, 87. — (2) Jahresber. f. 1870, 171. — (3) Jahresber. f. 1871, 156 oben. — (4) Pogg. Ann. **156**, 656 aus Journal de physique **4**, 166.

man erst eine Fläche künstlich schleifen mufs, was sich aber sehr lohnt, indem bei gleicher Dicke des Krystalls der Lichtkegel doppelt so weit geöffnet ist, wie beim Aragonit.

E. Mach und J. Merten (1) haben Versuche angestellt über die *Aenderung der Doppelbrechung des Quarzes durch Druck.*

J. Kerr (2) hat entdeckt, dafs *isotrope Medien im diëlektrischen Zustand doppelbrechend* werden, indem starke Inductionswirkung die Theilchen längs den magnetischen Kraftlinien anzuordnen scheint. Sämmtliche untersuchte Körper nehmen einaxige Doppelbrechung an, die Axe parallel den Kraftlinien. Die festen Körper, Glas und Quarz, werden doppelbrechend, Harz negativ. Von flüssigen Körpern werden Schwefelkohlenstoff, Benzol, Paraffin, Kerosenöl und Terpentinöl positiv, Olivenöl negativ. Schwefelkohlenstoff erhält die stärkste, Paraffinöl und Kerosen die schwächste Doppelbrechung. Bei festen Körpern braucht die Doppelbrechung einige Zeit (bis zu $^1/_2$ Minute) um zu entstehen und eben so lange um wieder zu verschwinden, nachdem die Induction aufgehört hat. In Flüssigkeiten ist beides momentan.

A. K. Eaton (3) hat der American Association for the advancement of Science zu Hartford ein *neues Spectroskop* mit einem einzigen Prisma vorgelegt, dessen Einrichtung aus der kurzen vorliegenden Mittheilung nicht verständlich wird.

W. M. Watts (4) beschreibt die Construction und die Leistungen eines neuen *Mikrometers* an einem Browning'schen geradsichtigen Spectroskop.

J. C. Dalton (5) schlägt vor, zur Positionsbestimmung von Absorptionsbändern *photographirte Glasscalen* mit in der Mitte unterbrochenen Strichen anzuwenden, worauf die 6 Zwischenräume

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 315; Pogg. Ann. **156**, 639. — (2) Phil. Mag. [4] **50**, 337, 446; im Ausz. N. Arch. ph. nat. **54**, 411. — (3) Instit. 1875, 29. — (4) Phil. Mag. [4] **50**, 81; Pogg. Ann. **156**, 313. — (5) Am. Chemist **5**, 296 aus den Trans. of the New-York Academy of Medicine.

zwischen den Fraunhofer'schen Linien *A* bis *G* in je zehn gleiche Theile getheilt seien.

B. Delachanal und A. Mermet (1) beschreiben eine praktischere Abänderung ihres *Fulgurators* (2).

R. Bunsen (3) beschreibt ebenfalls einen *Funkenapparat* von einfacher Herstellbarkeit, namentlich für Spectralanalyse in Laboratorien geeignet. Auch die Darstellung ganz reiner Kohlenspitzen dazu wird genau beschrieben.

H. Wurtz (4) ruft *ältere spectroskopische Entdeckungen* des Amerikaners D. Alter ins Gedächtnifs, die vor Kirchhoff's und Bunsen's Arbeiten erschienen sind und worüber zu jener Zeit berichtet worden ist (5).

E. Vogel (6) will eine *Relation zwischen Atomgewicht und Wellenlänge der Spectrallinien* gefunden haben. Zunächst macht Er darauf aufmerksam, dafs wenn λ_0 λ_1 λ_2 λ_3 die Wellenlängen der vier Wasserstofflinien sind, die Beziehung stattfindet :

$$\lambda_1 - \lambda_2 : \lambda_2 - \lambda_0 : \lambda_3 - \lambda_0 = 1 : 3 : 3^2.$$

Dieses Doppelverhältnifs ist in der That mit gröfster Genauigkeit erfüllt (7), die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen sind jedoch ganz unklar und die vermeintliche Relation mit dem Atomgewicht ein Trugschlufs.

J. Chautard (8) beschreibt Seine ferneren (9) Erfahrungen über die *Einwirkung des Magnetismus auf die Spectralerscheinungen* einer grofsen Anzahl von Gasen. Sie sind besonders auffallend bei den Haloïden und ihren Verbindungen.

Wills (10) stellt ein von jeder Spur eines continuirlichen Spectrums freies *Natriumspectrum* dar, indem Er Wasserstoff über geschmolzenes Natrium streichen läfst und dann entzündet.

(1) Compt. rend. **81**, 726. — (2) Jahresber. f. 1874, 152. — (3) Pogg. Ann. **155**, 249; Phil. Mag. [4] **50**, 429. — (4) Am. Chemist **5**, 410. — (5) Jahresber. f. 1854, 118; f. 1855, 107. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 464. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 171. — (8) Compt. rend. **80**, 1161; **81**, 75; N. Arch. ph. nat. **52**, 137. — (9) Jahresber. f. 1874, 153. — (10) Chem. News **31**, 113.

Das Spectrum ist so lichtstark, dafs es auf einem Schirm aufgefangen werden kann.

T. H. Marvin (1) giebt Anweisung, *Metallspectren mittels der Knallgaslampe* hervorzubringen, indem man die Flamme auf den inneren Mantel eines Hohlcylinders von dem betreffenden Stoff (Kalkerde, Strontianerde) wirken läfst und die daraus emportretende Flamme spectroskopisch beobachtet, oder auch zur objectiven Darstellung benutzt. Der Autor scheint Edelmann's Apparat (2) zum gleichen Zweck nicht zu kennen.

H. W. Vogel (3) hat das *Spectrum der Sell'schen Schwefelkohlenstofflampe* (4) untersucht und im Fufs der Flamme ein sehr schönes Schwefelspectrum der ersten Ordnung nach Plücker und Hittorf (5), nur mit noch glänzenderen und zahlreicheren Linien in Blau und Violett erkannt. Vor dem Einblasen des Stickoxyds ist das Spectrum continuirlich.

A. Wüllner (6) findet in den Versuchen Goldstein's (7) über *Gasspectren* keinen Widerspruch gegen Seine früher ausgesprochenen Sätze (8), nachdem Goldstein's Annahme, dafs gleicher Rhythmus auch die gleiche Form des Uebergangs der Elektricität bedinge, als irrig verworfen ist.

W. M. Watts (9) hat die hellen Linien im *Kohlenstoffspectrum* (10) zwischen den Wellenlängen 4677 und 5635 sehr genau bestimmt, um dieses Spectrum als Vergleichsobject für Kometenspectren benutzen zu können. Seine Kohlenstoffflamme wurde durch ölbildendes Gas und Sauerstoff mit dem Knallgasbrenner hergestellt, und Er macht besonders darauf aufmerksam, dafs man es wirklich mit dem Kohlenstoffspectrum und nicht mit dem eines Kohlenwasserstoffs oder einer anderen Kohlenstoffverbindung zu thun habe, weil dasselbe Spectrum von den

(1) Am. Chemist **6**, 121. — (2) Jahresber. f. 1873, 147. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 96. — (4) Jahresber. f. 1874, 1224. — (5) Jahresber. f. 1864, 111. — (6) Berl. Acad. Ber. 1874, 755; Pogg. Ann. **154**, 149; Phil. Mag. [4] **49**, 448. — (7) Jahresber. f. 1874, 158; Phil. Mag. [4] **49**, 333. — (8) Jahresber. f. 1872, 148. — (9) Phil. Mag. [4] **48**, 369. — (10) Jahresber. f. 1869, 176; f. 1871, 167.

Sauerstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen der Kohle geliefert werde. — Derselbe (1) hat festgestellt, dafs das früher (2) von Ihm als zweites Kohlenstoffspectrum beschriebene, in Geifsler'schen Röhren mit Kohlenoxydgas, Kohlensäure oder ölbildendem Gas erhaltene Spectrum verschwindet und dem ersten Kohlenstoffspectrum Platz macht, wenn man nach Schuster's Vorgang (3) allen Sauerstoff ausschliefst, dafs es also aus der Reihe der Kohlenstoffspectren gestrichen werden mufs und nach Elimination des Bessemerspectrums (4) also nur noch zwei Kohlenstoffspectren übrig bleiben.

Piazzi Smyth (5) tritt Watts entgegen, theils mit Prioritätsansprüchen für Sich und Swan (6), namentlich aber bestreitet Er, dafs Kohlenstoff überhaupt als glühender Dampf zu erhalten wäre. Watts (7) giebt letzteres nur zu, sofern es sich um Anwendung von Wärme allein handele, während chemische Processe und der Inductionsfunken zur Verflüchtigung der Kohle im Stande wären. — Auch J. Attfield, der Entdecker des Kohlenstoffspectrums (8), wird von P. Smyth angegriffen und vertheidigt (9) die Existenz des Kohlenstoffspectrums auf Grund chemisch-analytischer Schlüsse.

A. S. Herschel (10) berichtet über Angström's Untersuchungen des *Nordlichtspectrums* (11), dessen Coïncidenzen J. Rand Capron (12) mit grofser Genauigkeit neu untersucht hat (13).

L. Clark (14) theilt weitere Beobachtungen von *Blitzspectren* mit.

T. L. Phipson (15) hat die für Ihn, wie es scheint, neuen

(1) Phil. Mag. [4] **48**, 456. — (2) Jahresber. f. 1869, 176. — (3) Jahresber. f. 1872, 142. — (4) Jahresber. f. 1873, 150. — (5) Phil. Mag. [4] **49**, 24. — (6) Jahresber. f. Physik v. Fr. Zamminer f. 1857, 124. — (7) Phil. Mag. [4] **49**, 104. — (8) Jahresber. f. 1862, 38. — (9) Phil. Mag. [4] **49**, 166; die ganze Discussion im Ausz. auch N. Arch. ph. nat. **52**, 248. — (10) Phil. Mag. [4] **49**, 65. — (11) Jahresber. f. 1874, 154. — (12) Phil. Mag. [4] **49**, 249; N. Arch. ph. nat. **54**, 93. — (13) Vgl. H. C. Vogel, Jahresber. f. 1872, 148. — (14) Chem. News **30**, 65. — (15) Chem. News **31**, 255.

Wahrnehmungen gemacht, dafs es für die *Beobachtung von Absorptionsspectren* einerlei ist, ob man die absorbirende Schicht vor oder hinter dem Prisma anbringt, und dafs durch zwei gleiche hintereinander gestellte Schichten gesehen, die Absorption stärker ist, als durch eine einzige.

J. N. Lockyer und W. Ch. Roberts (1) haben die Untersuchungen des Ersteren (2) über die *Absorptionsspectren der Metalldämpfe* jetzt auch bei höheren Temperaturen fortgesetzt, indem Sie die Dämpfe in der röhrenförmigen Höhlung eines Kalkblocks durch ein Knallgasgebläse mit überschüssigem Wasserstoff (zur Verhütung von Oxydbildung) erzeugten. *Silberdampf* in 60 cm langer Säule gab ein cannelirtes Spectrum, ohne Absorption im Roth, mit völliger Absorption des Blau. Silberdampf, der in eine Atmosphäre von Wasserstoff austritt und sich zu feinen Partikeln verdichtet, erscheint im reflectirten Licht blau. *Kupfer* zeigte nur eine continuirliche Absorption in Blau. *Natrium* liefs nur die Natriumlinie *D* dunkel sehen, ohne Spur von Cannelirungen. Bei *Calcium* wurde kein Resultat erhalten. Bei *Aluminium* schien im Violett schwache Absorption aufzutreten, wenn die Temperatur so hoch war, dafs das Flammenspectrum anfing bemerklich zu werden. *Zink* bot einige noch genauer zu untersuchende Besonderheiten. *Cadmium* gab eine entschiedene Absorption im Blau und eine schwache, bei niederer Temperatur nicht bermerkte im Roth. *Mangan* hat ein cannelirtes Spectrum mit continuirlichen Absorptionen in Blau und Roth. Galvanisch niedergeschlagenes *Eisen* giebt eine leichte continuirliche Absorption im Blau; *Kobalt* desgleichen noch schwächer; *Nickel* genau wie das vorige. *Chrom* konnte nur in sehr kleiner Quantität verflüchtigt werden, zeigte aber ein feines cannelirtes Spectrum. *Zinn* erzeugt eine starke Absorption im Blau, eine schwächere im Roth, ohne Spur von Cannelirungen. *Antimon*, das bei niedrigerer Temperatur ein

(1) Lond. R. Soc. Proc. 23, 344. — (2) Jahresber. f. 1874, 162.

Bandenspectrum zeigte (1), gab bei dieser hohen nur Absorption im Blau, welche Ausnahme vielleicht davon herrührt, dafs das früher angewandte Metall unrein war. Das Absorptionsspectrum des *Wismuths* ist sehr ähnlich dem des Jods bei schwacher Rothgluth; es zeigt erst eine continuirliche Absorption im Blau, auf der minder brechbaren Seite scharf abgeschnitten, und dann eine Cannelirung durch Grün bis *D*. *Blei* zeigte erst eine Absorption beider Enden des Spectrums; bald darauf wurde das ganze Spectrum ausgelöscht, wiewohl hier besonders für Wasserstoffüberschufs gesorgt worden war. *Thallium* zeigte die charakteristische Linie glänzend. Sein Dampf blieb noch 5 Minuten nach Unterbrechung des Knallgasstroms glühend. *Gold* wurde nur in sehr geringer Menge verflüchtigt, zeigte aber deutlich Absorption im Blau und Roth ohne Cannelirungen. *Palladium* gab nur Absorption im Blau. *Selen* gab ein cannelirtes Spectrum. *Jod* giebt ein cannelirtes Spectrum bis ins Violett hinein, wo bei niedrigeren Temperaturen völlige Auslöschung stattfindet. Lockyer sieht durch diese neuen Beobachtungen Seine Theorie (2) lediglich bestätigt.

H. W. Vogel (3) giebt Beschreibung und Zeichnung der charakteristischen *Absorptionsspectren der durch Schwefelammonium fällbaren Metalle* und empfiehlt einen hierauf begründeten Gang der qualitativen Analyse solcher Niederschläge. *Mangan* ist als Uebermangansäure in 1 : 250000 der Verdünnung noch an dem stärksten der fünf Absorptionsstreifen zwischen *F* und *D* zu erkennen. Neben grofsen Mengen Eisenvitriol und Chromalaun kann Manganvitriol deutlich erkannt werden, wenn die Lösung mit KOH niedergeschlagen, eine Probe des Niederschlags mit NO_3H gekocht und etwas PbO_2 zugeschüttet wird. Unter den Salzen des *Urans* zeichnet sich das Chlorür und die Salze des UO_4H_4 durch charakteristische Absorptionsstreifen im Grün und namentlich im Orange aus, welche in jedem löslichen

(1) Jahresber. f. 1874, 168 oben. — (2) Jahresber. f. 1873, 152; f. 1874, 163. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1533.

Uransalz erhalten werden, wenn dasselbe durch Zusatz von etwas Zink und Salzsäure in UCl_4 verwandelt wird. *Kobalt* verräth sich am leichtesten als Kobalthydrat, wie es durch Kali oder Natron in Kobaltsalzlösungen niedergeschlagen wird, so lange dieser Niederschlag noch nicht höher oxydirt ist. Es verschluckt die ganze blaue Seite des Spectrums von *E* ab und giebt einen stärkeren Absorptionstreifen bei *C* und einen schwächeren auf *D*. Nickel hindert die Reaction nur wenig, wohl aber Chromoxyd und Eisenoxyd bei zehnfacher Menge. *Nickel* wird am leichtesten durch den Absorptionsstreifen auf *D* erkannt, den Nickeloxydulammon zeigt, doch ist auch diese Reaction in Mischungen mit Chrom und Kupfersalzen wenig deutlich. *Chrom* giebt sich in seinen violetten wie grünen Oxydsalzen durch Auslöschung des Gelb und einen verwaschenen Absorptionsstreifen auf *D* deutlich zu erkennen. Bei Lampenlicht zeigt sich noch ein scharfer Strich jenseits *C*. Bei Anwesenheit großer Mengen von Eisenoxydsalz reducire man die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure, um dann den Streifen auf *D* wahrzunehmen. *Eisen*oxydsalze lassen sich spectroskopisch leicht erkennbar machen durch ihre Rhodanammonreaction. Bei starker Färbung von Seiten anderer Metalle schüttele man mit Aether, der das Rhodaneisen mit violetter Farbe löst und einen breiten verwaschenen Schatten auf Grün und Gelb erzeugt. *Zink*salze haben keine charakteristische Spectralreaction. *Thonerde*salze färben sich mit Fliedertinctur und Malventinctur sehr intensiv, unter Entstehung eines Absorptionsstreifens auf *D*. Weitere Untersuchung dieser Reaction behält sich der Autor vor.

H. Morton (1) stellt Seine Beobachtungen über die *Fluorescenz und Absorptionsspectren der Kohlenwasserstoffe* des Steinkohlentheers, Anthracen, Chrysogen (2), Thallen (3), Chrysen und Pyren (4) übersichtlich zusammen.

(1) Pogg. Ann. **155**, 551. — (2) Jahresber. f. 1872, 150. — (3) Jahresber. f. 1873, 158. — (4) Jahresber. f. 1874, 160; Chem. News **31**, 35, 45; Monit. scientif. [3] **5**, 182.

H. W. Vogel (1) hat das *Licht der blauen Grotte auf Capri*, das bekanntlich seine Farbe durch Zurücklegung eines längeren Weges im Wasser erhält, spectroskopisch untersucht und gefunden, dafs darin das Roth ganz verschwunden, Gelb erheblich verblafst war, so dafs kaum die *D*-Linie zu erkennen war, dagegen Grün, Blau und Indigo hell waren und die beiden Linien *E* und *b* zu einem deutlichen dicken Absorptionsstreifen zusammenflossen.

Pringsheim (2) hat Seine Untersuchungen über die *Spectren von Chlorophyllmodificationen* fortgesetzt (3). Er erhielt aus den rothen, purpurnen bis schwarzen Florideen-Algen einen grünen und einen rothen Farbstoff, von denen das Spectrum des ersteren, in Alkohol löslichen, in Wasser fast unlöslichen, von dem des Phanerogamenchlorophylls nur darin abweicht, dafs die drei ersten Absorptionsbänder etwas geschwächt, das vierte Band und die in Blau und Violett bedeutend verstärkt sind (letztere bei mittlerer Concentration schon zusammenfließend), und dafs ein neues Absorptionsmaximum zwischen den Wellenlängen $^{49}/_{100000}$ und $^{51}/_{100000}$ mm auftritt. Im Florideenroth (Phycoerythrin nach Kützing) erscheinen die Bänder 3, 4 und 4 a bedeutend verstärkt, 1 und 2 geschwächt, die Bänder in Blau und Violett unverändert. Die Positionen sind bei beiden Farbstoffen durchaus dieselben wie im ächten Chlorophyll und seinen gelben Modificationen (3). Diefs sowie besondere Versuche mit den gelben Farbstoffen bekräftigen Pringsheim in der Ansicht, dafs das Chlorophyllspectrum ein einheitliches, nicht durch Superposition entstandenes sei, das durch chemische Einwirkungen nur Modificationen in der Stärke der Absorption einzelner Strahlengruppen erleide.

S. L. Schenk (4) hat den *grünen Farbstoff* der im adriatischen Meere lebenden *Bonellia viridis* in alkoholischer und ätherischer Lösung spectroskopisch untersucht. Nach Gott-

(1) Pogg. Ann. 156, 325. — (2) Berl. Acad. Ber. 1875, 745. — (3) Jahresber. f. 1874, 160. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 581.

lieb (1) soll dieser Farbstoff Chlorophyll sein; das Absorptionsspectrum stimmt im allgemeinen Charakter mit dem Chlorophyllspectrum überein und hat vier Absorptionsbänder, die aber andere Lage haben. Das beständigste, scharfbegrenzte, auch durch Mineralsäuren nicht zerstörbare Band geht von C bis $C^1/_2 D$; das zweite minder scharfbegrenzte liegt beiderseits von *D*, das dritte, dem vorigen ähnliche, geht von *E* bis *b* und das breiteste, vierte, geht von $E^1/_2 F$ bis *F* und ist so schwarz und scharfbegrenzt wie das erste. I und IV bleiben gleichzeitig bis zu starken Verdünnungen sichtbar, während II und III verschwinden. Sehr concentrirte Lösungen absorbiren auch das violette Ende des Spectrums bis zur Verschmelzung mit IV. Organische Säuren verändern das Spectrum nicht, Mineralsäuren lassen nur das erste Band bestehen; längere Aufbewahrung im Dunkeln oder im diffusen Licht bringen dieselbe Modification wie Mineralsäuren hervor.

H. W. Vogel (2) theilt Darstellungen der *Absorptionsspectren von ächtem Rothwein und den zu seiner Verfälschung oft angewandten Farbstoffen* Kirschensaft und Heidelbeersaft, sowie den alkoholischen Auszügen von Fliederbeeren und Malvenblüthen mit, wie sie bei verschiedenen Concentrationen und bei Vermischung mit Weinsäure und Ammoniak auftreten.

R. Bunsen (3) hat *spectralanalytische Untersuchungen* veröffentlicht. Er giebt schematische Darstellungen der Spectren der Elemente 1) der Alkaliengruppe, 2) der Gruppe der alkalischen Erden, 3) der nicht alkalischen Erden; und zwar sowohl der Flammenspectren als der Funkenspectren und einiger Absorptionsspectren. Die Funkenspectren wurden mittels der neuen von Bunsen angegebenen Kette (4) und Seines Funkenapparates (5) erzeugt. Bei Anwendung eines Spectralapparates mit *einem* Prisma soll der Spalt so eng gestellt werden, daſs

(1) In: Schmarda, zur Naturgeschichte d. Adria, Denkschr. d. Wien. Acad. **3** (1852). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1246. — (3) Pogg. Ann. **155**, 230, 366; Phil. Mag. [4] **50**, 417, 527. — (4) Siehe oben S. 95. — (5) Siehe oben S. 121.

die beiden dem Chloryttrium eigenthümlichen Bänder im Roth sich in deutlich unterscheidbare Liniencomplexe aufgelöst haben. Der zum Flaschenfunken benutzte Inductionsstrom soll eine solche Stärke haben, dafs die Schlagweite zwischen stumpf zugespitzten Platindrähten 1 bis 2 cm beträgt. Die Alkalien und alkalischen Erden wurden ausschliefslich als Chloride untersucht, deren möglichst reine Darstellung angegeben wird. Erstere geben die charakteristischsten Spectren in Flammen, letztere theilweise besser im Funken, wie z. B. Magnesium. Am bemerkenswerthesten sind die genauen Funkenspectren der Chloride von Erbium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, das Flammenspectrum von Erbiumoxyd und die Absorptionsspectren von Erbium und Didymsalzlösungen. Das Chlordidym giebt im Funkenstrom nur in der Nähe von *E* Andeutungen von Linien, die aber zu schwach sind, um mit Vortheil als Erkennungsmittel dienen zu können. Für die Existenz der Terbinerde ergab sich keinerlei spectralanalytischer Anhaltspunkt. Bezüglich der ausführlichen Angaben über die Trennungsmethoden dieser Erden mufs auf den analytischen Theil dieses Berichts verwiesen werden.

A. und G. de Negri (1) empfehlen als *spectroskopisches Mittel zur Nachweisung sehr kleiner Kohlenwasserstoffmengen in Gasgemischen,* das Gas, welches aber ganz frei von Sauerstoff, Kohlenoxydgas und Kohlensäure sein mufs, in einer Geifsler'schen Röhre unter höchstens 20 mm Druck einzuschliefsen und dem Inductionsfunken auszusetzen. Die geringste Menge eines Kohlenwasserstoffs erzeugt ein blaues Licht, das im Spectroskop das Kohlenstoffspectrum in sehr vorherrschender Weise zeigt. — Auch in Wässern kann die Gegenwart jener Stoffe durch Prüfung der aus ihnen entwickelten Gase nachgewiesen werden.

H. Pocklington (2) veröffentlicht eine Reihe von Artikeln über die *praktischen Anwendungen des polarisirten Lichtes.*

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 438. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 81, 121, 161, 421, 502.

O. Hesse (1) spricht sich über de Montgolfier's (2) und Weiſs' (3) Bestimmungen des *Verhältnisses zwischen dem Drehungsvermögen für rothes und für Natronlicht* aus und stimmt Riban's Vorschlag (4) bezüglich der Bezeichnung $[\alpha]_D$ zu. Schlieſslich macht Er darauf aufmerksam, daſs bei stark drehenden Substanzen bisweilen zwei Bilder entstehen.

J. L. Soret und E. Sarazin (5) haben die *Drehung der Polarisationsebene durch eine Quarzplatte* auch für ultraviolette Strahlen bis *N* bestimmt und eine sehr gute Uebereinstimmung mit Boltzmann's Formel (6) gefunden. Die absoluten Werthe sind etwas weniges gröſser als die früher von Stefan (7) gefundenen. Croullebois (8) hat in derselben Richtung gearbeitet und Seine Beobachtungen sogar bis zur Linie *O* ausgedehnt. Die Resultate stimmen mit denen von Soret und Sarazin gut überein.

V. v. Lang (9) findet für die *Abhängigkeit des Drehungswinkels des Quarzes von der Temperatur* die Formel :

$$\delta = \delta_0 (1 + 0{\cdot}000149\, t),$$

die für alle Farben des Spectrums gilt.

L. Weiſs (10) hat Beiträge zur *optischen Bestimmung des Zuckers* geliefert. Zunächst hat Er das Verhältniſs zwischen den Werthen des Drehungsvermögens bestimmt, welche man bei Anwendung der Natronflamme, durch ein rothes Glas gegangenen Lichtes oder der Uebergangsfarbe des Mitscherlich'schen Saccharimeters erhält. Er fand dieses Verhältniſs = 1 : 0·838 : 1·04. Die mittlere Zahl ist wegen der mangelnden Homogenität des rothen Lichtes minder verläſslich. Beim Wild'schen Polaristrobometer wurde das erste Verhältniſs = 1 : 0·86 oder = 30 : 25·8 gefunden. Das specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers bestimmte Weiſs zu $[\alpha]_D$ =

(1) Ann. Chem. **176**, 315. — (2) Jahresber. f. 1874, 165. — (3) Siehe unten. — (4) Jahresber. f. 1874, 166. — (5) Compt. rend. **81**, 610; N. Arch. ph. nat. **54**, 253. — (6) Jahresber. f. 1874, 163. — (7) Wien. Acad. Ber. **50**, 88. — (8) Compt. rend. **81**, 666. — (9) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 707; Pogg. Ann. **156**, 422. — (10) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) **69**, 1.

66·064. Die Zuckerbestimmung in dunkel gefärbten Flüssigkeiten, z. B. rothgelbem Urin, begegnet Schwierigkeiten, die durch Anwendung sehr intensiver Lichtquellen zu überwinden sind. Man operirt dann mit rothem Licht, welches bei sehr rothem Urin auch schon von diesem selbst, ohne vorgesetztes Rothglas, geliefert wird. Statt der Uebergangsfarbe wird der Moment geringster Lichtintensität erfaſst.

V. de Luynes und A. Girard (1) haben mittels des Cornu'schen Halbschattenapparates (2) das *Drehungsvermögen des reinen Rohrzuckers* von verschiedenem Ursprung bestimmt und es für die Kochsalzflamme sehr constant = 67°18′ gefunden. Daraus würde folgen, daſs man zum Versuch mit genanntem Apparat nicht wie bisher üblich 16·35 g, sondern 16·19 g abzuwägen hätte, um richtige Resultate zu erhalten. Die Abweichung obigen Werthes von denen älterer Beobachter, wie Clerget (3) und Wild (4), und auch von dem vorstehend angegebenen von Weiſs ist auffallend groſs. Derselbe stimmt jedoch fast völlig mit dem von Arndtsen (5) erhaltenen überein.

F. Hoppe-Seyler (6) bestimmte das *specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers* mit einem groſsen Wild'schen Polaristrobometer zu 56·4° für Natriumlicht. Bei einem Gehalt von 290·5 bis 140·5 g Zucker im Liter wässeriger Lösung war keine Abhängigkeit von der Concentration bemerklich.

O. Hesse (7) hat das *Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zu polarisirtem Licht* untersucht. Die Versuche sind mit dem Polaristrobometer und Natriumlicht und, falls nichts anderes bemerkt, bei einer Temperatur von 15° angestellt. Wo die Abhängigkeit von der Concentration angegeben wird, bezeichnet p die Anzahl Gramme der activen Substanz in 100 cbcm der Lösung. Besondere Sorgfalt wurde auf chemisch reine Dar-

(1) Compt. rend. **80**, 1854. — (2) Jahresber. f. 1870, 185. — (3) Jahresber. f. 1849, 122. — (4) Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer. Bern 1865. — (5) Jahresber. f. 1858, 48. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 308. — (7) Ann. Chem. **176**, 89, 189.

stellung der Substanzen verwandt. 1. *Rohrzucker* ergab in wässeriger Lösung bei Gehalten zwischen $p = 0$ bis $p = 10$:

$$[\alpha]_D = + 68{\cdot}65^0 - 0{\cdot}828\ p + 0{\cdot}1154\ p^2 - 0{\cdot}005417\ p^3.$$

Ueber $p = 10$ hinaus wird das Drehungsvermögen fast constant $= 66{\cdot}5$. Temperatursteigerung um 10° ändert es nicht. War das Lösungsmittel 50 vpc (1) Weingeist, so war für $p = 5$, $[\alpha]_D = 66{\cdot}70$, bei Wasser und 1 Mol. SO_3 und $p = 6$, $= 66{\cdot}67$ (2), bei Wasser mit 1 Mol. Na_2O und $p = 5$ dagegen nur $= 60{\cdot}00$. 2. Der frisch bereitete α-Milchzucker mit 1 Mol. Wasser hat für $p = 2$ bez. 3 das Drehungsvermögen 80·68 bez. 79·70. Der durch längeres Stehen oder Kochen erhaltene β-Milchzucker gab zwischen $p = 0$ und $p = 12$:

$$[\alpha]_D = + 54{\cdot}54^0 - 0{\cdot}557\ p + 0{\cdot}05475\ p^2 - 0{\cdot}001774\ p^3.$$

Die Drehungsvermögen beider Modificationen verhalten sich ungefähr wie 3 : 2, umgekehrt wie ihre Löslichkeiten. Bei Zusatz von 1 Mol. Na_2O zum Lösungsmittel sinkt das Drehungsvermögen mit der Zeit beträchtlich und sein anfänglicher Werth deutet an, dafs der Milchzucker in der alkalischen Lösung nur als β-Modification vorhanden ist. 3. *Glycose* oder krystallisirter Traubenzucker von fünffach verschiedener Herkunft wurde untersucht : *a*. Honigzucker aus altem krystallisirtem Honig, welcher keine bemerkbare Menge Rohrzucker enthielt, wird zunächst in einer krystallisirten α-Modification erhalten, die nach rascher Lösung und Untersuchung bei den Concentrationen 1, 3, 6 die Werthe 91·81, 90·75, 91·00 für das Drehungsvermögen ergab. Nach längerem Stehen verwandelt sie sich in die amorphe β-Modification, wie sie die Bienen absondern, die bei den Concentrationen von 1 bis 12 in ihrem Drehungsvermögen von 50·0 auf 46·34 herabging. In saurer Lösung ($p = 3$) (Wasser mit 6 Mol. HCl) war gleich nach der Bereitung $[\alpha]_D = 68{\cdot}50^0$, nach 24 Stunden $= 47{\cdot}17^0$. In alkoholischer Lösung ($p = 3$) von

(1) vpc bedeutet volumprocentig. — (2) Die vierte Ziffer ist überall unzuverlässig, da die Instrumentablesung mit wenigen Ausnahmen nur drei geltende Ziffern liefert.

73 vpc Alkohol ergab sich sogleich 93·93°, nach 24 Stunden 52·88, nach weiteren 24 Stunden 49·69, später war die Abnahme nur noch unbedeutend. Bei 60 bis 70° entwässernd und dann mit siedendem 97 vpc Alkohol behandelnd erhält man den wasserfreien Zucker, der in wässeriger Lösung für $p = 3$ in der α-Modification $[\alpha]_D = 101°$, in der β-Modification $= 51·17°$ gab. *b.* Traubenzucker aus getrockneten Trauben bereitet gab für $p = 3$, in Wasser gelöst, in den beiden Modificationen 94·5 und 47·87. Das β-Anhydrid $[\alpha]_D = 51·78$. *c.* Traubenzucker aus Stärke von Nienhaus und Co. giebt mit dem Honigzucker fast völlig identische Zahlen. Ein anderer Stärkezucker dagegen, der in Stuttgart unter der Bezeichnung : Traubenzucker Ia. R. & W. verkauft wird, mufs als besonderes chemisches Individuum betrachtet werden, da er nach wiederholter Behandlung mit Alkohol in wässeriger Lösung ($p = 3$) ergab : α-Modification $=$ 96·21, β-Modification $= 48·17°$. *d.* Salicinzucker, durch Einwirkung von Emulsin auf Salicin erhalten, ist von den ersten Zuckerarten kaum verschieden. Das Drehungsvermögen des α-Anhydrids ist (bei $p = 2·5$) $= 103·00$, von $\beta = 51·80$; das des α-Hydrats geht von $p = 1$ bis 6 von 100·00 auf 98·17; das des β-Hydrats (1 bis 12) von 50·00 auf 47·66. *e.* Amygdalinzucker im wasserhaltigen Zustand gab in wässeriger Lösung ($p = 2$) für die α-Modification $[\alpha]_D = 94·75°$, β-Modification $= 49·25°$. 4. *Phloridzinzucker* ist wasserfrei nicht darstellbar, das Hydrat ergab in wässeriger Lösung : α-Modification ($p = 3$) $[\alpha]_D = 82·3°$; die β-Modification für $p = 3 : 40·8$, für $p = 6 : 39·9$. 5. *Salicin* in Wasser zwischen $p = 1$ und 3 giebt : $[\alpha]_D = -(65·17 - 0·63\,p)$. 6. *Phloridzin* $C_{21}H_{30}O_{11} + 2H_2O$ giebt in 97 vpc Alkohol zwischen $p = 1$ und 5 $[\alpha]_D = -(49·40 + 2·41\,p)$. 7. *Phloretin* nach Schiff (3) in 97 vpc Alkohol gelöst gab für $p = 1$ und 3 keine Ablenkung. 8. *Campher* gab gelöst in 80 vpc Alkohol von $p = 2$ bis 10 ein von 40·90 auf 38·65° abnehmendes Drehungsvermögen. In 97 vpc Alkohol war es $= 42·60$, in Chloro-

(1) Ann. Chem. 172, 356; siehe auch den organ. Theil dieses Berichtes.

form = 44·20 (beidemal $p = 5$). 9. *Weinsäure* gab zwischen $p = 5$ und 15 : $[\alpha]_D = 14·90 - 0·14\, p$ und mit der Temperatur etwas (ungefähr 1/4 Grad auf 7·5° C.) zunehmend. Durch Lösung ($p = 15$) von Weinsäure in Wasser, welchem m Moleküle Salzsäure zugesetzt waren, ergab sich bei zwei Versuchen mit $m = 4$ und $m = 8$ die Formel $[\alpha]_D = 12·8 - 1·2\, m$. Für $p = 5$ in concentrirter rauchender Salzsäure $[\alpha]_D = 4·2°$. Das neutrale weins. Natron gab bei $t = 22·5°$ in Wasser gelöst zwischen $p = 5$ und 15 das Drehungsvermögen $= 27·85 - 0·17\, p$. Enthält aber bei 5 g Weinsäure das Lösungsmittel 1 bez. 2 Mol. freies Natron, so wird das Rotationsvermögen = 26·36° bez. 25·6°. Die von Landolt angezeigten Gesetzmäſsigkeiten (1) fand auch Hesse nur annähernd zutreffend. 10. *Chinasäure* in wässeriger Lösung ($p = 2$ bis 10) gab $[\alpha]_D = -43·90$ und nach zweitägiger Aufbewahrung noch 1/2° mehr; in 80 vpc Alkohol ($p = 5$) wurde $[\alpha]_D = -39·2°$; die wässerige Lösung ($p = 2$) mit 1 Mol. Na_2O gab −47°. 11. *Santonin* gab in 97 vpc Alkohol ($p = 1$ und 2) − 173·81°, in 90 vpc −175·40, in 80 vpc Alkohol − 176·50 (beidemal $p = 2$); in Chloroform ($p = 2$ bis 10) war im Mittel $[\alpha]_D = -171·53$; von Concentration und Temperatur scheint es nicht beeinfluſst zu werden. 12. *Dichlorsantinin* $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$ ergab für $p = 1$ in 97 vpc Alkohol nur ein Drehungsvermögen von −23°. 13. *Santoninsäure* bei 22·5° gab in 97 vpc Alkohol ($p = 1$ und 3) −25·82 und in 80 vpc Alkohol ($p = 2$ und 3) −26·46°. 14. *Santonins. Natrium* bei 22·5° gab in wässeriger Lösung zwischen $p = 2$ und 10 $[\alpha]_D = -(18·70 + 0·33°\, p)$, mit der Temperatur wenig zunehmend. In 80 vpc Alkohol zeigte dieser Körper genau dasselbe Drehungsvermögen, wie in wässeriger Lösung; bei Zusatz von Schwefelsäure nähert sich aber die Drehung bald der des Santonins. 15. *Morphin*. Das Chlorhydrat $C_{17}H_{19}NO_3$, HCl + $3 H_2O$ bei 22·5° C. gab in wässeriger Lösung ($p = 1$ bis 4) die Formel $[\alpha]_D = -(100·67 - 1·14\, p)$, bei Anwesenheit von

(1) Jahresber. f. 1873, 172.

10 Mol. HCl in der $p = 2$ haltigen Lösung wurde $[\alpha]_D = -94{\cdot}31$. Das Sulfat $2C_{17}H_{19}NO_3, SH_2O_4 + 5H_2O$ bei derselben Temperatur in Wasser ($p = 1$ bis 4) gab $[\alpha]_D = -(100{\cdot}47 - 0{\cdot}96p)$. Das freie Alkaloïd $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ bei 25° C. ergab in wässeriger, 1 Mol. Na_2O haltiger Lösung ($p = 2$) $-67{\cdot}5°$, bei 5 Mol. Na_2O und $p = 2$ aber $-70{\cdot}23°$, bei $p = 5$: $-71{\cdot}00°$. 16. *Codeïn* in 97 vpc Alkohol gelöst gab zwischen $p = 2$ und 8 das Drehungsvermögen $= -135{\cdot}8°$, und keinen Einflufs der Concentration; bei 80 vpc Alkohol ($p = 2$) $-137{\cdot}75°$; in Chloroform ($p = 2$) $-111{\cdot}5°$. Das Chlorhydrat $C_{18}H_{21}NO_3$, HCl $+ 2H_2O$ ergab in wässeriger Lösung ($p = 2$) $[\alpha]_D = -108{\cdot}18°$, auf das Alkaloïd berechnet $-126{\cdot}89°$; enthielt die gleichgradige Lösung 10 Mol. HCl, so war $[\alpha]_D = -105{\cdot}22$; in 80 vpc Alkohol ($p = 2$) ergab dieses Salz $-108°$. Das Sulfat in wässeriger Lösung ergab zwischen $t = 15$ und 25° C. $[\alpha]_D = -100{\cdot}9°$. 17. *Narcotin*. Die Versuche wurden bei 22·5° angestellt mit folgenden Lösungsmitteln : Alkohol (97 vpc), derselbe mit zwei Volumen Chloroform gemischt, Chloroform, Wasser mit 2 Mol. HCl, Wasser mit 10 Mol. HCl, 80 vpc Alkohol mit 2 Mol. HCl. Die Resultate sind :

Mittel =	Alkohol	Chloroform + Alk.	Chloroform	Wasser + 2 HCl	Aq. + 10 HCl	Alkohol + 2 HCl
p =	0·74	2	2 u. 5	2 u. 5	2	2
$[\alpha]_D$ =	− 185·0°	− 191·5°	−207·85°	− 46·7°	− 50·0°	− 104·5°.

18. *Hydrocotarnin*, 19. *Mekonin*, 20. *Narceïn* und 21. *Cryptopin* waren in keinem Lösungsmittel, auch nicht nach Zusatz von Säuren im Stande, auf das polarisirte Licht Einflufs zu üben. 22. *Pseudomorphin*. Das Chlorhydrat $C_{17}H_{19}NO_4$, HCl $+ H_2O$ in wässeriger, durch 1 Mol. HCl angesäuerter Lösung bei 22·5° gab für $p = 0{\cdot}8$ bis 1·6 das Drehungsvermögen $= -(114{\cdot}76 - 4{\cdot}96p)$. In einer Lösung ($p = 2$), welche 1 Mol. Pseudomorphin, 5 Mol. Na_2O und 1 Mol. NaCl enthielt, war $[\alpha]_D = -198{\cdot}86$. Für das Alkaloïd berechnet wird der Werth $= -235{\cdot}1°$, während aus der ersten Formel, mit $p = 2$ berechnet, für das Alkaloïd sich nur 123·6° ergiebt. 23. *Thebaïn* $C_{19}H_{21}NO_3$ in 97 vpc Alkohol gelöst ist zwischen $p = 1$ und $p = 2$ von der Concen-

tration unabhängig, nimmt aber von $t = 15$ bis 25^0 von $-218{\cdot}6^0$ auf $215{\cdot}5^0$ ab. In Chloroform $p = 5$ gelöst wurde $[\alpha]_D = -229{\cdot}5^0$. Das Chlorhydrat giebt zwischen $p = 2$ bis 4 $[\alpha]^D = -(168{\cdot}32 - 2{\cdot}33\,p)$, welcher Werth durch Temperatursteigerung etwas abzunehmen scheint. Durch Eintritt von 10 Mol. HCl in die Lösung fällt $[\alpha]_D$ auf $-158{\cdot}64$. 24. *Papaverin* in 97 vpc Alkohol ($p = 2$) gelöst gab $[\alpha]_D = -4{\cdot}00^0$, in Chloroform ($p = 5$) $-5{\cdot}7^0$, während das Chlorhydrat gar keine Ablenkung zeigte, selbst nach Zusatz freier Salzsäure. 25. *Laudanin* bei $t = 22{\cdot}5^0$ in Chloroform ($p = 2$) gab $[\alpha]_D = -13{\cdot}5^0$, in wässeriger, auf $p = 1$ Alkaloïd 2 Mol. Na_2O enthaltender Lösung $-11{\cdot}36^0$. Das Chlorhydrat $C_{20}H_{25}NO_4$, HCl + $6\,H_2O$ ergab weder in wässeriger, alkoholischer, noch salzs. Lösung eine Ablenkung. 26. *Laudanosin* gab :

Lösungsmittel	97 vpc Alkohol		Chloroform	Wasser + 2 Mol. HCl
Temperatur	15°	22·5	22·5	22·5
Concentration $p =$	2·79	2	2	2
$[\alpha]_D = +$	103·28°	105·00	56·00	108·41.

Die nun folgenden Untersuchungen der Chinaalkaloïde (1) sind alle für 15° C. gültig. 27. *Chininhydrat* $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$ gab folgende Resultate :

In Aether ($\delta = 0{\cdot}7296$), $p = 1{\cdot}5$ bis 6 $[\alpha]_D = -(158{\cdot}7 - 1{\cdot}911\,p)$
„ 97 vpc Alkohol $= 1$ bis 10 „ $= -(145{\cdot}2 - 0{\cdot}657\,p)$
„ 80 vpc „ $= 1$ bis 6 „ $= -(165{\cdot}81 - 8{\cdot}203\,p + 1{\cdot}0654\,p^2 - 0{\cdot}04644\,p^3)$
„ Chloroform + Alkohol $= 2$ bis 5 „ $= -140{\cdot}7^0$.

Der Einflufs der Temperatur zwischen 15 und 25° erniedrigt für $p = 3$ das (absolute) Drehungsvermögen um $1{\cdot}56^0$. 28. *Chininanhydrid* $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ergab :

Lösungsmittel	97 vpc Alkohol		Chloroform	
$p =$	1	2	2	5
$[\alpha]_D =$	− 170·50°	− 169·25	− 116·00	− 106·60.

(1) Wegen Darstellung und chemischer Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen ist theils Jahresber. f. 1878, 788, theils die Originalabhandlung zu vergleichen.

Aus dem Hydrat berechnet ergeben sich für das Anhydrid kleinere Zahlen, so dafs die Einlagerung des Wassers in das Chininmolekül die Drehkraft vermindert. 29. *Chininchlorhydrat* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, HCl + $2H_2O$ gab :

In Wasser	$p = 1$ bis 8	$[\alpha]_D =$	$-(147{\cdot}81 - 4{\cdot}96\,p + 0{\cdot}848\,p^2)$
„ 97 vpc Alkohol	„ 1 bis 10	„	$-(147{\cdot}80 - 1{\cdot}9584\,p + 0{\cdot}1089\,p^2 - 0{\cdot}00211\,p^3)$
„ 2 Chloroform + 1 Alk.	„ 2	„	$-126{\cdot}25$.

In Alkoholwassermischungen ($p = 2$) steigt das Drehungsvermögen von $-138{\cdot}75$ bei reinem Wasser bis auf das Maximum $-187{\cdot}75^{\circ}$ bei etwa 60 vpc Alkohol und nimmt dann wieder ab bis $-143{\cdot}86^{\circ}$ bei 97 vpc Alkohol. In Wassersalzsäuremischungen ($p = 2$) findet ein Maximum $= -225{\cdot}68$ bei 2 Mol. HCl statt, bei 16 Mol. ist noch $[\alpha]_D = -209{\cdot}54$, in rauchender Salzsäure $= -158{\cdot}75^{\circ}$. Das wasserfreie Chlorhydrat in Chloroform folgt zwischen $p = 0{\cdot}9$ bis 9 der Formel :

$$[\alpha]_D = -(81{\cdot}81 - 28{\cdot}756\,p + 8{\cdot}9556\,p^2 - 0{\cdot}21981\,p^3).$$

Die Temperatursteigerung um 10° hat auf die alkoholische Lösung kaum merkbaren Einflufs. 30. *Chininmonosulfat* $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, $SH_2O_4 + 8H_2O$. Bei $p = 2$ in 80 vpc Alkohol war $[\alpha]_D = -162{\cdot}95^{\circ}$, in 60 vpc $= -166{\cdot}36$; in Chloroformalkoholmischung ($p = 1$ bis 5) $[\alpha]_D = -(157{\cdot}5^{\circ} - 0{\cdot}27\,p)$. 31. *Einfach-schwefels. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $SH_2O_4 + 7H_2O$ gab mit Wasser ($p = 1$ bis 6) $[\alpha]_D = -(164{\cdot}85 - 0{\cdot}31\,p)$, in anderen Lösungsmitteln :

Wasser mit 2 Mol. SO_3	$p = 2$	$[\alpha]_D =$	$-166{\cdot}36^{\circ}$
„ „ 12 „ „	p „ 2	„	$-175{\cdot}67$
„ „ 4 „ HCl	p „ 2	„	$-168{\cdot}25$
97 vpc Alkohol	p „ 2	„	$-184{\cdot}75$
80 „ „	p „ 1	„	$-148{\cdot}68$
80 „ „	p „ 2	„	$-142{\cdot}75$
60 „ „	p „ 2	„	$-155{\cdot}91$
2 Vol. Chloroform + 1 Vol. Alkohol	p „ 2	„	$-188{\cdot}75$.

32. *Zweifach-schwefels. Chinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2\,SH_2O_4 + 5H_2O$ in Wasser ($p = 2$ bis 10) gab $[\alpha]_D = -(170{\cdot}3 - 0{\cdot}94\,p)$, bei Zusatz von 12 Mol. SO_3 ($p = 2$) $-171{\cdot}0$, in 80 vpc Alkohol für $p = 1$ und 3 bez. $-154{\cdot}54$ und $-153{\cdot}34$. 33. *Oxals. Chinin*

$2 C_{20}H_{24}N_2O_2, C_2H_2O_4 + 6 H_2O$ in Chloroformalkoholmischung gab für $p = 1$ bis 3 : $[\alpha]_D = -(141{\cdot}58 - 0{\cdot}58\, p)$. 34. *Cinchonidin* gab :

In 97 vpc Alkohol	$p = 1$ bis 5	$[\alpha]_D =$	$-(107{\cdot}48 - 0{\cdot}297\, p)$
„ 95 „ „	$p = 2$ bis 5	„	$-(118{\cdot}53 - 0{\cdot}426\, p)$
„ 80 „ „	$p = 2$ bez. 3	„	$-119{\cdot}54$ bez. $-116{\cdot}09$
„ Chloroform-Alkohol	$p = 2$ bez. 3	„	$-108{\cdot}86$ bez. $-108{\cdot}00$
„ Chloroform	$p = 2$	„	$-83{\cdot}86$.

35. *Cinchonidinchlorhydrat* mit 1 Mol. H_2O ergab :

In Wasser	$p = 1, 2, 3$	$[\alpha]_D =$	$-104{\cdot}55$, $103{\cdot}88$, $103{\cdot}03$
„ Wasser + 4 Mol. HCl	$p = 2$	„	$-151{\cdot}75$
„ „ +10 „ „	$p = 2$	„	$-144{\cdot}54$
„ 97 vpc Alkohol	$p = 3$	„	$-108{\cdot}00$
„ 80 „ „	$p = 2$	„	$-135{\cdot}25$
„ Chloroform (wasserfrei)	$p = 2{\cdot}85$	„	$-24{\cdot}21$.

36. *Cinchonidinmonosulfat* $2 C_{20}H_{24}N_2O, SH_2O_4 + 6 H_2O$ gab bei $p = 1{\cdot}06$ das Drehungsvermögen $= -106{\cdot}77$; in 80 vpc Alkohol hatte das nur 3 Mol. H_2O enthaltende Salz ($p = 2$) $-144{\cdot}54^0$. 37. *Einfach-schwefels. Cinchonidin* $C_{20}H_{24}N_2O, SH_2O_4 + 5 H_2O$ giebt ($p = 2$) gelöst in Wasser, 80 vpc. Alkohol und Chloroformalkohol bez. $-110{\cdot}5^0$, $-109{\cdot}0^0$, $-101{\cdot}0^0$. 38. *Oxals. Cinchonidin* in der Chloroformalkoholmischung gab zwischen $p = 1$ und 3 constant $-98{\cdot}7$. 39. *Conchinin* (1) $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ gab in :

97 vpc Alkohol	$p = 1$ bis 3	$[\alpha]_D =$	$+ 236{\cdot}77 - 3{\cdot}01\, p$
80 „ „	$p = 2$	„ =	$232{\cdot}72$
Chloroform-Alkohol	$p = 1$ bez. 2	„ =	$244{\cdot}54$ bez. $241{\cdot}75$
Chloroform (wasserfrei)	$p = 1{\cdot}756$	„ =	$230{\cdot}35$.

40. *Conchininchlorhydrat* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, HCl + H_2O gab :

In Wasser	$p = 1$ bis 2	$[\alpha]_D =$	$205{\cdot}83 - 4{\cdot}928\, p$
„ 97 vpc Alkohol	$p = 2$ bis 5	„ =	$212{\cdot}00 - 2{\cdot}562\, p$
„ 80 „ „	$p = 2$	„ =	$230{\cdot}25$
„ Wasser + 1 Mol. HCl	$p = 2$	„ =	$232{\cdot}50$
„ „ 4 „ „	$p = 2$	„ =	$236{\cdot}00$
„ „ 10 „ „	$p = 2$	„ =	$278{\cdot}18$
„ Chloroform-Alkohol	$p = 2$	„ =	$193{\cdot}75$.

(1) Sonst, und auch von Oudemans S. 141 unten Chinidin genannt.

Das entwässerte Salz in Chloroformlösung ($p = 2$) gab nur 109·25°. 41. *Conchinindichlorhydrat* in wässeriger Lösung ($p = 2$) gab 250·33. In Chloroform ist dieses Salz kaum löslich. 42. *Conchininmonosulfat* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 2 H_2O$ gab mit :

	Wasser	80 vpc Alkohol	60 vpc Alkohol	Chloroform-Alkohol
$p =$	1	2	2	2
$[\alpha]_D =$	+ 179·54°	218·18	227·00	209·25.

Das wasserfreie Salz gab in Chloroformlösung für $p = 3$ und 5 $[\alpha]_D$ = 184·17 bez. 180·10. 42. *Einfach-schwefels. Conchinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 4 H_2O$ gab in Wasser ($p = 2$ bis 8) $[\alpha]_D = 212 - 0{\cdot}8\ p$, in 97 vpc Alkohol ($p = 2$) 183·0°, in Wasser mit 2 Mol. SO_3 ($p = 2$) 212·27. 43. *Oxals. Conchinin* in Chloroformalkoholmischung liefert : $[\alpha]_D = 189 - 2{\cdot}18\ p$. 44. *Cinchonin* in 95 vpc Alkohol, worin sich nur sehr wenig löst, gab + 226·48°; in der Chloroformalkoholmischung ($p = 1$ bis 5) $[\alpha]_D = 238{\cdot}8 - 1{\cdot}46^0\ p$; war der Alkohol in der Mischung nur 90 vpc, so war das Drehungsvermögen 237·27 statt 235·75. 45. *Cinchoninchlorhydrat* (mit $2 H_2O$) gab :

Mit Wasser	$p = 0{\cdot}5$ bis 8	$[\alpha]_D$	$= 165{\cdot}5 - 2{\cdot}425\ p$
„ 97 vpc Alkohol	$p = 1$ bis 10	„	$= 179{\cdot}81 - 6{\cdot}314\ p + 0{\cdot}8406\ p^2 - 0{\cdot}0371\ p^3$
„ 80 „ „	$p = 2$	„	= 188·86
„ 60 „ „	$p = 2$	„	= 195·45
„ Chloroform-Alkohol	$p = 2$	„	= 152·00
„ Wasser + 4 Mol. HCl	$p = 2$	„	= 207·27
„ „ 10 „ „	„ = 2	„	= 205·50
„ rauchender Salzsäure	„ = 3	„	= 206·72.

46. *Cinchoninmonosulfat* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2, SH_2O_4 + 2 H_2O$ gab ·

In Wasser	$p = 0{\cdot}962$ bis 1·8812	$[\alpha]_D$	$= + 170{\cdot}3^0 - 0{\cdot}855\ p$
„ 97 vpc Alkohol	$p = 3$ bis 10	„	$= 193{\cdot}29 - 0{\cdot}374\ p$
„ 80 „ „	$p = 2$	„	= 202·95
„ 60 „ „	$p = 2$	„	= 204·14
„ Chloroform-Alkohol	$p = 2$	„	= 185·25.

Ueber das Verhalten des Cinchonins in wässerigen, mit Schwefelsäure versetzten Lösungen, hat Hesse Seine Beobachtungen

schon früher veröffentlicht (1). 47. *Oxals. Cinchonin* in Chloroformalkohol (p = 1 bis 3) ergab $[\alpha]_D$ = 165·46 — 0·763 p. 48. *Cinchotenin* $C_{18}H_{20}N_2O_3$ krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. H_2O aus. Dieses Hydrat gab in Chloroformalkohol gelöst (p = 2) $[\alpha]_D$ = +115·5°, auf die wasserfreie Verbindung berechnet 135·5°; in Wasser mit 2 Mol. SO_3 waren die Zahlen 175·5 und 205·9°.

A. C. Oudemans jun. (2) hat das *specifische Drehungsvermögen der Chinaalkaloïde* unter Aufbietung der gröfsten experimentellen Sorgfalt untersucht. 1) Das *Chinin* wurde aus seinem schwefels. Salze, welches der Kerner'schen Probe (3) entsprach und in lauwarmem Wasser gewaschen und zweimal in schwachem Alkohol umkrystallisirt war, hergestellt, indem dieses in der gerade nöthigen Menge reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann eingedampft, in heifsem Wasser gelöst und tropfenweise in verdünnte Ammoniaklösung geschüttet wurde. Der getrocknete Filz von Chininkryställchen wurde noch einmal in heifsem Benzol gelöst und der beim Erkalten entstehende Niederschlag auf dem Sandbad von jeder Spur von Benzol befreit. Bei der Lösung in verschiedenen inactiven Flüssigkeiten ergab sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ für Natriumlicht (m bedeutet die Anzahl der Gramme Chinin, die in 20 cbcm des Mittels gelöst wurden) :

	Reiner Alkohol	Benzol	Toluol	Chloroform	Chloroform
m =	0·328	0·122	0·078	0·298	0.155
$[\alpha]_D$ =	— 167·5°	— 136°	— 127°	— 117°	— 126°.

Die Gröfse $[\alpha]_D$ wird für die Lösung in jedem bestimmten Lösungsmittel wieder je nach Concentration und Temperatur verschieden. Für die Lösung in reinem Alkohol nimmt $[\alpha]_D$ bei der Temperatur 0° von der Concentration 0·1 g (in 20 cbcm Alkohol) bis zur Concentration 1·2 g von 172·3° bis 162·4° ab. Für die Temperatur 21° C. sind die jenen beiden Concentrationen

(1) Jahresber. f. 1873, 792. — (2) Arch. néerl. 10, 193. — (3) Jahresber. f. 1862, 620; siehe auch Jahresber. f. 1873, 789.

entsprechenden Zahlen : 169·0° und 159·7°. Eben so variabel ist das spec. Drehungsvermögen unter sonst gleichen Umständen bei Lösungen von 1 Molekül = 0·324 g auf 20 cbcm in wässerigem Alkohol von verschiedenen Mischungsverhältnissen. Vom Verhältnifs 95 Alkohol und 5 Wasser bis zum Verhältnifs 65 Alkohol zu 35 Wasser steigt $[\alpha]_D$ stetig von 169·7° auf 176·5°. Für Lösungen von Chininsalzen ergab sich Folgendes. Bezeichnet $(\alpha)_D$ das specifische Drehungsvermögen des Salzes, $[\alpha]_D$, wie bisher das des Chinins selbst, so ergab sich :

Bei Lösung in reinem Alkohol :

Salz	Formel	$(\alpha)_D$	$[\alpha]_D$
Neutrales schwefels. Chinin	$2(C_{20}H_{24}N_2O_2), SO_4H_2 + 7^1/_2 H_2O$	—157·4°	—214·9°
Saures schwefels. Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_4H_2 + 7 H_2O$	—134·5	—227·6
Neutrales salzs. Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2, ClH + 2 H_2O$	—133·0	—169·0
Neutrales oxals. Chinin	$C_{20}H_{24}N_2O_2, C_2H_2O_4 + 3 H_2O$	—131·4	—160·5.

In wässeriger Lösung :

Saures schwefels. Chinin	. . . . . .	—213·7	—278·1
Neutrales salzs. Chinin	. . . . . .	—133·7	—163·6.

Der Zusatz von Säuren zum Chinin bewirkt eine sehr verschiedenartige Veränderung seines spec. Drehungsvermögens. Dieses erreicht sein Maximum in Schwefelsäure, Salpetersäure, Ueberchlorsäure, Salzsäure, Chlorsäure, wenn gerade so viel Säure oder wenig mehr vorhanden ist, um ein saures Salz zu bilden, während es bei Phosphorsäure und Oxalsäure später (bei 4 bez. 3 Mol. Säure), bei Ameisensäure erst zwischen 28 und 30 Mol. und bei Essigsäure sogar erst bei 64 Mol. Säure eintritt. Bei diesen Versuchen wurde jedesmal 0·324 g Chinin in der betreffenden Säuremenge gelöst und die Lösung durch Wasser auf 20 cbcm verdünnt. Die erreichten Maxima des Drehungsvermögens waren in Oxalsäure 271·7°, Schwefelsäure 278·8, Essigsäure 278·9, Salzsäure 279·2, Phosphorsäure 280·0, Ameisensäure 280·6, Salpetersäure 284·2, Chlorsäure 285·7 und Ueberchlorsäure 287·6. — 2) Das *Chinidin* wurde rein dargestellt, indem das käufliche Product in verdünnter Salzsäure gelöst, die schwach saure Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, mit gleichem Volum Alkohol gemischt und Jodkaliumlösung zugesetzt wurde,

bis kein weifser Niederschlag mehr entstand. Nach eintägiger Ruhe wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung dann tropfenweise in Ammoniaklösung eingerührt, nach einigen Tagen der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und in 90-gradigem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten schöne Nadeln von $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\,^1/_2\ H_2O$ auskrystallisirten, die nach einer erneuten Krystallisation benutzt wurden. Bei Lösung von 0·324 g in je 20 cbcm folgender Mittel ergab sich $[\alpha]_D$ in reinem Alkohol = + 255·4°, Chloroform + 228·8, Benzol + 195·2, Toluol + 206·6. Bei der Temperatur von 17° nimmt von der Concentration 0·1925 bis 0·3240 das Drehungsvermögen von + 258·1° auf + 255·4 ab, bleibt aber bei weiterer Concentration bis 0·64 fast constant. Bei steigender Temperatur nimmt es etwas ab. In Mischungen von Alkohol und Wasser (immer 0·324 g Chinidin auf 20 cbcm) ist $[\alpha]_D$ bei einem Wassergehalt von 0 Proc. = + 255·4°, 4·7 Proc. = 257·6, 9·5 Proc. = 259·0, 15 Proc. = 259·4, 20 Proc. = 259·3, 25 Proc. = 259·4, also von 10 Proc. an wenig veränderlich. Die Salze dieses Körpers ergaben :

Salz	Formel	Lösungsmittel	$(\alpha)_D$	$[\alpha]_D$
Sulfat	$2(C_{20}H_{24}N_2O_2), SO_4H_2 + 2H_2O$	reiner Alkohol	+211·5°	+255·2°
Nitrat	$C_{20}H_{24}N_2O_2, NO_3H$	reiner Alkohol	199·3	232·6
Chlorhydrat	$C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2H_2O$	Wasser	190·8	244·1
"	"	reiner Alkohol	199·4	233·6
"	"	90·5 proc. Alkohol	213·0	260·7.

In Säureüberschufs gelöst verhält sich das Chinidin fast genau wie das Chinin, nur folgen sich die Zahlenwerthe der Maxima nicht ganz in derselben Ordnung. 3) Das *Cinchonin* wurde durch 4 bis 5 maliges Umkrystallisiren des käuflichen Sulfats in Wasser, Niederschlagen des Salzes durch Ammoniak, Waschen, Trocknen und mehrmaliges Umkrystallisiren des Alkaloïds in Alkohol erhalten. Die Verschiedenheit von $[\alpha]_D$ in alkoholischer und Chloroformlösung wurde schon früher festgestellt (1). In reinem Alkohol ist das Cinchonin nur schwer löslich, ein Ein-

(1) Jahresber. f. 1873, 170.

fluſs der Concentration könnte sich deshalb nur andeutungsweise zeigen, scheint aber nach den Versuchen gar nicht zu bestehen. Bei 0° ist $[\alpha]_D$ in der 0·100 g enthaltenden Lösung = + 234·9°, bei 15° = 224·7, bei 20° = 221·1. In 90 procentigem Alkohol ist $[\alpha]_D$ = 228·8° bei 17° C., während Erdmann's *Huanokin* (1) 228·0° unter denselben Umständen gab, so daſs es auch hiernach als identisch mit Cinchonin betrachtet werden muſs. In Chloroform scheint das Drehungsvermögen mit der Concentrationsvermehrung abzunehmen, zwischen 0·0914 g und 0·1115 von + 214·8° auf 209·6. Die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel bei verschiedener Concentration wurde schon früher (2) untersucht. Für mittlere Concentration und Temperatur berechnend, erhält man folgende Werthe für das spec. Drehungsvermögen des Cinchonins in seinen Salzen :

Salz		Lösungsmittel	$[\alpha]_D$
Schwefels.	Cinchonin	Wasser	+ 204·2°
„	„	reiner Alkohol	232·9
Salzs.	„	Wasser	201·0
„	„	reiner Alkohol	204·4
„	„	93 proc. Alkohol	216·1
„	„	29 proc. Alkohol	229·1
Salpeters.	„	Wasser	190·0
„	„	reiner Alkohol	212·2
„	„	93 proc. Alkohol	225·7.

Eine Lösung von je 0·308 g Cinchonin in 20 cbcm des Mittels bei 17° verhält sich bei Säureüberschüssen analog wie Chinin und Chinidin. 4) Das *Cinchonidin* des Handels wurde in Salzsäure gelöst und bei gelinder Wärme mit Ammoniak möglichst genau neutralisirt. Der durch überschüssiges Jodkalium entstehende Niederschlag von Jodchinidin wurde nach mehreren Tagen durch Filtriren weggenommen, die filtrirte Flüssigkeit mit Ueberschuſs von weins. Kali-Natron versetzt, der Niederschlag gewaschen, in Salzsäure gelöst und tropfenweise in Ammoniak gerührt. Der Niederschlag wurde getrocknet und

(1) Jahresber. f. 1856, 545; f. 1857, 404. — (2) Jahresber. f. 1878, 170.

mehrmals mit Aether ausgezogen. Der Rest wurde unter Erwärmung in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Beim Erkalten setzte sich ein neutrales Chlorhydrat ab, das in Wasser gelöst und von Neuem durch Ammoniak zersetzt wurde. Das so niedergeschlagene Alkaloïd wurde nach gutem Waschen und Trocknen in heifsem concentrirtem Alkohol bis zur Sättigung gelöst und krystallisirte daraus in ziemlich grofsen Krystallen von gröfster Reinheit aus. Die Lösung von 0·304 g hatte bei 0° ein spec. Drehungsvermögen von — 112·8°, die fast gleiche von 0·308 g bei 17° ein solches von — 109·6. Bei letzterer Temperatur nahm bei steigender Concentration $[\alpha]_D$ weiter ab bei 0·5182 g auf — 108·5°, bei 0·771 g auf — 107·8. Bei derselben Temperatur und der Concentration von 0·3 g nahm mit Wasserzusatz von 0 Proc. bis 40 Proc. (dem Gewicht nach) das Drehungsvermögen zu von — 109·6° bis — 121·1. In Chloroform wird das spec. Drehungsvermögen des Cinchonidins auffallend stark vermindert. Bei der Concentration 0·3089 ist es = — 77·4°, bei 0·6823 g = —74·0°. Die Salze des Cinchonidins verhalten sich ähnlich. Das salzs. Cinchonidin gab bei 17° C. :

	In Wasser			In reinem Alkohol			In 89 proc. Alkohol	In 80 proc. Alkohol
Concentration	0·3712	0·4798	0·6023	0·3499	0·5074	0·6213	0·3529	0·3685
$[\alpha]_D$ =	—104·6°	102·3	99·3	99·9	97·5	96·2	119·6	128·7

	Das Nitrat gab :				Das Sulfat :		
	Wasser	reiner Alkohol	89 proc. Alkohol	80 proc. Alkohol	reiner Alkohol	89 proc. Alkohol	80 proc. Alkohol
Concentration	0·3377	0·3658	0·3788	0·3691	0·34 bis 0·38	0·3622	0·3686
$[\alpha]_D$ =	— 99·9°	108·2	119·0	127·0	118·7	128·7	131·2

Daraus sieht man, dafs das Cinchonidin in seinen Salzen ein gröfseres Drehungsvermögen hat, als in reinem Zustand. Mit Säureüberschüssen verhält es sich wie die drei übrigen Alkaloïde. Das eigenthümliche Verhalten der vier Chinaalkaloïde gegen Säureüberschüsse bringt Oudemans in Verbindung mit ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Wasser, die vermuthlich in geringem

Maafse jedesmal eintrete, wenn ein saures Salz in Wasser gelöst werde. Nur durch weiteren Zusatz von Säure werde diese Zersetzung verhindert und ermöglicht, dals die ganze Quantität des Alkaloïds als saures Salz vorhanden sei, in welchem das spec. Drehungsvermögen ein Maximum habe. Dieser Punkt werde aber um so eher erreicht, je kräftiger die Säure sei, d. h. je begieriger sie sich mit dem Alkaloïd verbinde. — Die Resultate Oudemans' stimmen, wo sie vergleichbar sind, mit denen O. Hesse's (1) meist gut überein, und Abweichungen lassen sich grofsentheils dadurch erklären, dafs der letztere Beobachter nicht ganz wasserfreien Alkohol als Lösungsmittel verwandt hat. Bei gehöriger Rücksicht auf alle von Oudemans aufgefundenen Einflüsse, denen das spec. Drehungsvermögen unterworfen ist, läfst sich die optische Untersuchung als Hülfsmittel zur quantitativen Analyse von Mischungen der Alkaloïde, entgegen Hesse's Meinung, wirksam verwerthen, wie Oudemans an vielen Beispielen nachweist.

G. Bouchardat (2) hat das *Drehungsvermögen des Mannits* direct in einer 3 m. dicken Schicht der in 10 cbcm 1·5 g Mannit enthaltenden Lösung bestimmt mittelst des Halbschattenapparates nach Jellet (3) und Cornu (4). Er fand die Ablenkung = — 1°8', also linksdrehend, wonach das Drehungsvermögen $[\alpha]_j$ = — 0°15'. Die von L. Vignon angewandte Bestimmungsmethode (5) mittels Lösung von Mannit mit Borax, die rechtsdreht, hält Bouchardat für trügerisch, weil sich in dieser Lösung chemische Verbindungen bildeten. Fügt man sauren bors. Kalk zu einer Mannitlösung, so wird von diesem im Wasser unlöslichen Körper 1 Aeq. auf 1 Aeq. Mannit gelöst und das Drehungsvermögen der sehr stabilen Verbindung ist

(1) Jahresber. f. 1873, 788 f.; noch besser mit den neueren von Hesse, siehe oben S. 186 ff. — (2) Compt. rend. 80, 120. — (3) Jahresber. f. 1873, 176. — (4) Jahresber. f. 1870, 185. — (5) Jahresber. f. 1874, 166.

= + 28·6°. Aetznatron macht die Mannitlösung linksdrehend, mit dem Drehungsvermögen = — 5·17.

H. Becquerel (1) hat eine Reihe von Flüssigkeiten, Gläsern und einfach brechenden Krystallen untersucht, um wo möglich einen Zusammenhang aufzufinden zwischen der *Drehung der Polarisationsebene durch den Magnetismus* und dem Brechungsverhältnifs. Im Allgemeinen wächst die Drehung mit diesem Verhältnifs, aber nach keinem einfachen Gesetze. Lamellarpolarisation und magnetische Eigenschaften einzelner Körper bringen Ausnahmen hervor. Bemerkenswerth sind die starken Drehungen in Blende und in Rothkupfererz (Kupferblüthe); in ersterer 17 mal, in letzterem 45 mal so grofs wie in Wasser.

A. Riche und Ch. Bardy (2) haben erkannt, dafs die bedeutende *photographische Leuchtkraft* der Lampe von Delachanal und Mermet (3) in dem Reichthum der Flamme des Schwefels an blauen, das Bromsilber zersetzenden Strahlen beruht, und ersetzen dieselbe mit Vortheil dadurch, dafs Sie einen Strahl Sauerstoff von oben auf die Oberfläche von brennendem Schwefel (oder Schwefelkohlenstoff) in einem offenen Tiegel leiten.

H. W. Vogel (4) beschreibt ein höchst einfaches Verfahren und einen *Apparat, um* mittels eines Taschenspectroskops *das Sonnenspectrum zu photographiren.* — Eine verbesserte Construction desselben, welche Er *Spectrograph* nennt, hat Er (5) auf einer Reise durch das Mittelmeer, rothe Meer und den indischen Ocean zu weiteren Untersuchungen über die chemische Wirkung des directen Sonnenspectrums auf Bromsilberplatten (6) benutzt. Indem Er täglich um 7h, 9 oder 10h, 12h, 2 oder 3h, 5h beobachtete, constatirte Er, dafs an jedem Tage bei constantem Wetter die chemische Wirkung mit der Sonnenhöhe

(1) Compt. rend. **80**, 1876; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 771. — (2) Compt. rend. **80**, 238. — (3) Jahresber. f. 1874, 167. — (4) Pogg. Ann. **154**, 306. — (5) Pogg. Ann. **156**, 319. — (6) Jahresber. f. 1874, 169.

stieg, dafs aber selbst ganz zarte Dunstschleier äquivalent mit einer Höhendifferenz von 10° sein können. — Um 7h früh zeigte sich gewöhnlich eine Wirkung im Indigo und Blau, am kräftigsten bei *G*, nach *F* und *H* hin abnehmend und in der Regel vor diesen Linien verschwindend. Daneben zeigte sich stets eine sehr merkliche Gelbwirkung, am kräftigsten in *D*, in Orange rasch, nach *E* langsam abnehmend. Mit vorrückender Tagesstunde wuchs die Intensität im Indigo beträchtlich, weniger in Grün und Gelb, zugleich traten die ultravioletten Strahlen auf. Um Mittag erreichte die chemische Wirkung an allen Stellen die höchste Intensität und nahm Nachmittags in der Regel symmetrisch ab, nur Abends 5h war meist ein positiver oder negativer Unterschied gegen früh 7h zu bemerken. An Einem Tage zeigte sich eine ganz besonders starke Wirkung im Gelb und geringe in Blau und Violett. — Abhängigkeit von Barometer und Psychrometer liefsen sich nicht nachweisen. Das Wasser in flüssiger zertheilter Form übt den gröfsten Einflufs auf die Durchsichtigkeit der Luft aus.

M. Carey Lea (1) hat die *Einwirkung der wenig brechbaren Strahlen auf Bromsilber und Jodsilber* verglichen. Er stellte durch Uebereinanderlegen von 2 bis 3 rothen Gläsern rothes Licht her, dessen Spectrum bez. bis zu den Wellenlängen 594, 600, 605 Milliontel mm reichte und fand, dafs Bromsilber fast gar nicht, Jodsilber nach 15′ bis 40′ beeinflufst wurde. Gelbe Strahlen zwischen $\lambda = 638$ und 527 wurden durch Uebereinanderlegen eines dunkelbraunen und eines dunkelgrünen Glases erhalten. Auch ihnen ausgesetzt zeigte das Jodsilber eine stärkere Einwirkung als das Bromsilber, jedoch war der Unterschied viel geringer. Mittelst 2 bez. 3 dunkelgrüner Gläser konnten die grünen Spectralbezirke 601 bis 488, bez. 581 bis 497 (im letzteren Falle waren aber nur die Strahlen von 569 bis 517 von eigentlicher Wirksamkeit) isolirt werden

(1) Sill. Am. J. [3] 9, 269.

und wiederum zeigte sich AgJ empfindlicher als AgBr; die absolute Einwirkung war bei beiden viel gröfser als gegenüber den gelben Strahlen. — Wurden beide Salze gemischt, so war ihre Empfindlichkeit gröfser als die jedes einzelnen. Auch gegen weifses Licht zeigte sich Jodsilber empfindlicher als Bromsilber. Die Empfindlichkeit des letzteren gegen grüne Strahlen wurde durch Anwesenheit freien Silbernitrats wesentlich gesteigert. Becquerel's Unterscheidung von erregenden und fortsetzenden Strahlen fand Lea ebensowenig wie Vogel (1) gerechtfertigt.

Derselbe (2) macht darauf aufmerksam, dafs H. Vogel's letztjährige Versuche (3) Seine eigenen Zweifel (4) gegen das Gesetz dieses Physikers bekräftigen. Er hebt namentlich hervor, dafs Corallin und Naphtalin die Empfindlichkeit des Bromsilbers für grüne Strahlen steigern müfsten, während Vogel nur eine Steigerung für die gelben gefunden habe. Für Corallin hat Lea selbst eine bedeutende Steigerung gegenüber den rothen Strahlen von 605 bis zum rothen Ende festgestellt, gegenüber den gelben (um 570 herum) eine mäfsige und gegenüber den grünen (517 bis 569) gar keine Steigerung. Dieselbe Substanz vermindert die Empfindlichkeit des Jodsilbers im Roth. Da auch Rosanilin dem Vogel'schen Gesetz widerspricht, so schliefst Carey Lea, dafs gar keine Beziehung zwischen der Farbe der Substanzen und der Farbe der Strahlen bestehe, gegen deren Einflufs sie die Empfindlichkeit des Bromsilbers verändere.

Auch H. W. Vogel (5) selbst hat inzwischen gefunden, dafs die *Farbstoffe auf verschiedene Silbersalze* verschieden wirken. Naphtalinroth zu Bromsilber gesetzt steigert die Gelbempfindlichkeit, zu Chlorsilber gesetzt dieselbe noch stärker. Fuchsin wirkt bei

(1) Jahresber. f. 1873, 166. — (2) Sill. Am. J. [3] 9, 355. — (3) Jahresber. f. 1874, 169. — (4) Daselbst 170. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 95.

Bromsilber ganz seiner Absorption entsprechend, fast gleich dem Naphtalin, bei Chlorsilber verstärkt es nur bedeutend die Violettempfindlichkeit. Aehnlich verhalten sich farblose Körper wie Morphin, das bei Jodbromsilber die Wirkung in Grün, Blau und Violett erhöht, bei Bromsilber dagegen völlig indifferent ist. Fast eben so verhält sich Pyrogallussäure. — Vogel stellt folgende drei Bedingungen dafür auf, dafs ein Farbstoff seinem Gesetze (1) gemäfs wirke : 1) Er mufs dasjenige Licht optisch absorbiren, wofür er das Collodium empfindlich machen soll; 2) er mufs freies Brom oder Jod chemisch binden; 3) er darf salpeters. Silber nicht zersetzen, weil er sonst die Präparation der Platten stören würde. Bei weiterer Fortsetzung Seiner Versuche gelang es Vogel (2) mit reinem Bromsilber das Spectrum mit der Linie *A* und noch um die Länge *AB* in's Ultraroth hinein zu photographiren. Auch Chlorsilber ist bis *A* und Bromjodsilber noch darüber hinaus empfindlich. — Von Farbstoffen wurden ferner als verstärkend für die von ihnen absorbirten Strahlen (bei Bromsilber) gefunden : Methylviolett und Cyanin, welches letztere die Empfindlichkeit für Orange ganz aufserordentlich steigert. Dagegen gaben Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Penséelack, Indigotin und Purpurin eine solche günstige Wirkung nicht. Die Färbung der Bromsilberschichte auch durch Farben, die im Collodium oder im Silberbad durch Wirkung der freien Säure zerstört würden, läfst sich am einfachsten erzielen, indem man die fertigen Bromsilberplatten mit der alkoholischen Farbstofflösung übergiefst und trocknen läfst. Zu starke Färbung der Schicht wirkt nachtheilig; sie wird unschädlich, wenn man die Platten von der Rückseite her exponirt. So können auch undurchsichtige Farbstoffe geprüft werden.

E. v. Benkovich (3) spricht die Vermuthung aus, dafs

(1) Jahresber. f. 1873, 165. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1635. — (3) Pogg. Ann. 154, 468.

bei dem *Assimilationsprocefs der Pflanzen* die brechbareren den weniger brechbaren Strahlen gerad entgegengesetzt wirken, so dafs weifses Sonnenlicht direct gar keine Wirkung ausübe und eine solche nur dadurch ermöglicht werde, dafs die Zellen, worin die Assimilation stattfinde, durch umgebende Chlorophyllschichten, durch eingelagerte rothe Farbstoffe oder bei Wasserpflanzen durch Umgebung mit einer dicken Wasserschicht vor dem Zutritt der brechbareren Strahlen geschützt würden.



Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

Um zu zeigen, dafs das Verhalten mancher Körper, *direct aus dem starren in den gasförmigen Zustand überzugehen, wesentlich durch den Druck bedingt wird*, verfährt Lothar Meyer (1) folgendermafsen : In zwei gleiche, 20 bis 30 mm weite und 0·3 bis 0·4 m lange, rund zugeschmolzene Glasröhren, bringt man einige Gramme Jod, zieht die Röhren am oberen Ende aus, pumpt die eine derselben möglichst luftleer, während man in der anderen die Luft durch gelindes Erwärmen nur etwas verdünnt und schmilzt dann beide Röhren zu. Erwärmt man nun das Jod, so schmilzt dasjenige im lufthaltigen Rohre, während sich zugleich ein intensiv gefärbter, fast undurchsichtiger Dampf entwickelt. In dem luftleeren Rohr dagegen schmilzt das Jod nicht, sondern verdampft sogleich und die Farbe des Dampfes hat nur eine geringe Intensität.

Die *Dissociation des Dreifach-Chlorjods* läfst sich nach O. Brenken (2) in folgender Weise in Vorlesungen demonstriren : Man befestigt zwei ziemlich starkwandige, 15 bis 20 mm weite und etwa 100 bis 150 mm lange Glasröhren, welche man

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1627. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 489.

im Innern (1) mit einem Sublimat von Trichlorid überzogen und ohne das überschüssige Chlor zu verdrängen sorgfältig zugeschmolzen hat, an einem passenden Halter, mit welchem man sie in ein grofses Becherglas voll Wasser bis an die Spitzen einsenken kann. Die Röhren dürfen nicht zu fest eingespannt sein, weil sie sonst durch die beim Erwärmen eintretende Spannung zerdrückt werden könnten. Erwärmt man nun das Wasser bis etwa auf 70 bis 80°, so bleibt der Inhalt beider Röhren gelb. Erhitzt man aber die ausgezogene Spitze des einen Rohres mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so wird sie mit grofser Gewalt aufgeblasen, es entweicht Chlor, während an den Wänden des Rohres braunrothes Einfach-Chlorjod in Tropfen herabrinnt. Enthält das andere Rohr nicht zu viel Trichlorid, so kann man ohne grofse Gefahr durch weitere Steigerung der Temperatur auch dieses dissociiren. Schmilzt man das geöffnete Rohr sogleich wieder zu und läfst beide erkalten, so erhält das nicht geöffnete sofort wieder seinen gelben Beschlag von Trichlorid; in dem geöffneten bleibt das entstandene Monochlorid noch einige Zeit flüssig, erstarrt dann aber bald zu glänzenden, dunkelrothen, fast schwarzen, prismatischen Krystallen, deren manchmal ein einziger fast die ganze Länge des Rohres durchsetzt.

Um eine *Flamme von sehr niedriger Temperatur* zu erhalten zündet J. M. Merrick (2) den durch Erwärmen von Kalkmilch mit Phosphor entwickelten Phosphorwasserstoff an. In diese Flamme kann man lange ein Schwefelholz hineinhalten, ohne dafs es sich entzündet.

Zur *Demonstration der directen Addition* von *Jodwasserstoffsäure* und *Propylen* füllt Berthelot (3) die eine von zwei gleichen, etwa 300 cbcm fassenden Flaschen mit Propylengas, die andere mit Jodwasserstoffsäure. In der Vorlesung öffnet man die Flaschen und verbindet die beiden Hälse mit

(1) Vgl. diesen Bericht unter Chlorjod. — (2) Am. Chemist **6**, 201. — (3) Bull. soc. chim. [2] **24**, 106.

Kautschuk. Hält man dann das Gefäfs mit Jodwasserstoff nach oben, so bilden sich alsbald Tropfen von Isopropyljodid, die in dem unteren Gefäfs zusammenfliefsen.

A. Böttger (1) benutzt das *Verhalten von Ammoniak zu Schwefelkohlenstoff* zu einem Vorlesungsversuch. 2 bis 3 g starker Aetzammonflüssigkeit bringt man in einen geräumigen, mehrere Liter fassenden Glasballon und fügt 15 bis 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff hinzu. Der Ballon erfüllt sich dann im Verlauf weniger Minuten mit *weifsen Dämpfen*, die in wenigen Viertelstunden so zunehmen, dafs man nicht mehr durch sie hindurch zu sehen vermag. Die Dämpfe halten sich nicht selten tagelang ungeschwächt.

Zum Nachweis, dafs in den *gasförmigen Verbrennungsproducten der Schiefsbaumwolle sich Salpetersäure und salpetrige Säure* befinden, verfährt A. Vogel (2) folgendermafsen : In ein geräumiges Versuchsglas, welches gegen unten spitz zuläuft, bringt man ein Stück Schiefsbaumwolle, entzündet es und deckt möglichst schnell eine Glasplatte darüber. Der innere Raum des Glases erfüllt sich sogleich mit den charakteristischen gelbrothen Dämpfen der salpetrigen Säure. Schiefsbaumwolle auf einem feuchten Lackmuspapier entzündet färbt dasselbe stark roth. Ebenso entsteht eine Röthung der Lackmustinktur, wenn man in einem Becherglase, auf dessen Boden sich Lackmustinktur befindet, Schiefsbaumwolle abbrennen läfst. Auf feuchtem Jodkaliumkleister entzündete Schiefsbaumwolle hinterläfst tiefdunkelblaue Flecken. Auch die Brucin- und Indigoreaction können hervorgebracht werden. Zu letzterer ist aber nöthig, mehrmals Stücke Schiefsbaumwolle zu verbrennen.

Um den *Unterschied zwischen Platin* und *Palladium bezüglich ihres Absorptionsvermögens für Gase* zu demonstriren, bringt L. Smith (3) dünne Bleche beider Metalle in den mittleren

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 116. — (2) N. Rep. Pharm. **24**, 723. — (3) Am. Chemist **6**, 106; vgl. Jahresber. f. 1874, 177.

Theil einer Gasflamme. Das Palladiumblech krümmt sich unter Aufnahme von Wasserstoff, das Platinblech nicht.

L. H. Landy (1) bewirkt die Krümmung des Palladiumblechs, indem Er dasselbe auf einer Seite lackirt und dann unter verdünnter Schwefelsäure in den elektrischen Strom einschaltet.

Allgemeines.

J. V. Janovsky (2) hat einige Betrachtungen über die Valenz mitgetheilt. Man kann die Valenz als den Quotienten des Aequivalentgewichts in das Atomgewicht $V = \frac{At}{Aq}$ auffassen. Das Atomgewicht ist nun selbstverständlich constant. Das Aequivalent mufs es aber auch sein, wie Janovsky aus dem Faraday'schen Gesetz zu beweisen sucht und folglich ist auch der Quotient, d. h. die Valenz, eine constante Gröfse.

Metalloide.

Nach G. Salet (3) wird *die grüne Färbung, welche die äufsere Wasserstoffgasflamme durch* hineingebrachtes *Jod* oder Jodwasserstoffsäure annimmt, durch gebildete Jodsäure bewirkt. Fängt man das durch die Verbrennung erzeugte Wasser auf, so läfst sich hierin die Jodsäure nachweisen. Das Spectrum dieser Flamme ist also das der Jodsäure.

G. Tissandier (4) hat den *atmosphärischen Staub, welchen der Schnee* aufnimmt, untersucht. Die Formen desselben kann man schon in einem Tropfen Schneewasser unter einem Mikroskop von 500facher Vergröfserung deutlich beobachten. Die Untersuchung ergab :

(1) Am. Chemist 5, 362. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1636. — (3) Compt. rend. 80, 884. — (4) Compt. rend. 80, 58.

Trockenrückstand eines l Schneewasser, bei 100° getrocknet:

	zu Paris		
	in einem Hof	auf d. Thurm v. Notre-Dame	auf dem Lande
Erster Schnee vom 16. Dec. 1874	0·212 g	0·118 g	0·104 g
Schnee vom 21. December 1874	0·108 „	0·056 „	0·048 „

Die in dem Schnee enthaltenen Körperchen hatten, unter dem Mikroskop betrachtet, nur eine Gröfse von $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ mm. Der Trockenrückstand des Schneewassers zu Paris ergab 57, der auf dem Lande 61 Proc. Asche. Diese enthielt Kieselsäure, Calciumcarbonat, Thonerde, Chlorüre, Sulfate, Ammoniumnitrat und eine sehr merkliche Menge Eisen. Läfst man einen Tropfen Schneewasser auf einer dünnen Glasplatte verdunsten, so bemerkt man sehr deutlich unter dem Mikroskop Krystalle von Ammoniumnitrat.

E. Reichard (1) hat eine Untersuchung über den *Gasgehalt* von destillirtem, Quell- und Flufswasser mitgetheilt. Wir verweisen, da dieselbe keinen Auszug zuläfst, auf die Abhandlung.

Roux (2) hat eine sehr ausführliche Abhandlung über die *Salze des Meerwassers* veröffentlicht.

J. Buchanan (3) hat (als Chemiker der auf dem Schiffe „Challenger" umherkreuzenden Naturforscherexpedition) während des Aufenthalts in den Südpolargegenden Stücke von *Treibeis in Bezug auf Salzgehalt und Schmelzpunkt untersucht.* Zwei Proben ergaben 0·1723 und 0·0520 g Chlor auf 1 l Eiswasser, außerdem wurde qualitativ Kalk, Magnesia und Schwefelsäure nachgewiesen. Treibeis ist somit nicht homogen, was leicht durch den auffallenden und nach und nach eingeschlossenen Schnee erklärbar ist. Künstlich zum Frieren gebrachtes Seewasser krystallisirte in hexagonalen Tafeln, welche mit destillirtem Wasser abgespült, zwischen Filtrirpapier getrocknet und geschmolzen 1·5780 g Chlor auf 1 l Eiswasser enthielten. Der Schmelzpunkt der Eiskrystalle (mit einem Geifsler'schen Nor-

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 198. — (2) Monit. scientif. [3] 5, 675. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1457; Dingl. pol. J. 215, 186.

malthermometer bestimmt) lag bei —0·3°, welche Temperatur 20 Minuten hindurch constant blieb. Ein Stück frisches Treibeis begann bei —1° zu schmelzen; 20 Minuten später war das Thermometer auf —0·9° gestiegen, nach 2½ Stunden war es bei —0·3°.

J. Clermont (1) giebt an, dafs Er in verschiedenen *Pflanzensäften* (Tabak, Weinstock, verschiedenen Latticharten) *Wasserstoffsuperoxyd* nachgewiesen habe. Als Reagens wandte Er das von Schönbein — eine Lösung von Jodkalium, Stärkekleister und Eisenoxydulsalz — an.

Chas. T. Kingzett (2) hatte in einer früheren Abhandlung (3) angenommen, dafs bei der Oxydation von Terpentinöl ein Hydrat $C_{10}H_{16}O . H_2O$ entstände, welches unter Abgabe von $C_{10}H_{16}$ Wasserstoffsuperoxyd bilde. Nach Seinen jetzigen Untersuchungen bildet sich aber ein Körper $C_{10}H_{14}O_4$, welcher mit Wasser in *Wasserstoffsuperoxyd* und *Camphersäure* zerfällt:



$$C_{10}H_{14}O_4 + 2\,H_2O = H_2O_2 + C_{10}H_{16}O_4.$$

F. Goppelsröder (4) hebt die *entfärbenden Eigenschaften des Ozons* hervor. Anilinbraun wurde durch Ozon in Gelb übergeführt, Fuchsin, Hofmann's Blau und Violett, Corallin, Jodgrün, Indigo und Türkischroth wurden entfärbt. Anilinschwarz wurde nicht verändert.

G. Belluci (5) beobachtete einen starken *Ozongehalt der Luft*, verursacht durch die Verstäubung von Wasser, in der nächsten Nähe der Wasserfälle von Termi. Aehnliche Beobachtungen hat Belluci früher bei dem Wasserfall von Trollhättan (Schweden) gemacht. Er bestätigt, dafs sowohl während der Concentration der wässerigen Jodsäurelösung, als auch während der Krystallisation der syrupösen Lösung sich Ozon entwickele (6). Stark ozonisirte Luft liefs Belluci bei zehn tiefen Einathmungen in 15 Minuten keine Belästigung empfinden, aber bei

(1) Compt. rend. **80**, 1591. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 210; Monit. scientif. [3] **5**, 1020. — (3) Jahresber. f. 1874, 188. — (4) Bulletin de la Société Indistruelle, Mai 1875. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 905 (Corresp.). — (6) Vgl. Jahresber. f. 1872, 168.

zwanzig bis fünfundzwanzig Einathmungen in 15 Minuten stellte sich Niesreiz und Entzündung der Scheimhaut ein. Ueber Ozonbildung durch ätherische Oele, aromatische Wässer, starkriechende Blumen u. s. w. will Belluci später berichten.

E. Pollaci (1) hat zu beweisen versucht, dafs *Schwefel direct durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt* werde. Nach seinen Versuchen enthält mit Wasser befeuchteter oder auch nur feuchter Luft ausgesetzter Schwefel nach einiger Zeit Schwefelsäure. Feuchte Schwefelblumen bilden in derselben Zeit mehr Schwefelsäure, als geschmolzener und gepulverter Schwefel, wahrscheinlich weil diese Wasser und Luft eine gröfsere Oberfläche darbieten. Pollaci führt noch an, dafs die an den Erdspalten von San Filippo in Toscana sich bildenden Krusten von Gyps und Schwefel öfters von freier Schwefelsäure durchtränkt seien. In den Badesälen von Aix in Savoyen verwandeln sich die Kalksteinwände und die eisernen Beschläge an den Thüren und Fenstern allmählich in Sulfate und selbst die leinenen Vorhänge werden sehr rasch durch einen Gehalt an freier Schwefelsäure zerstört. Nach Pollaci handelt es sich in solchen Fällen um Oxydation von Schwefelwasserstoff.

P. Muir (2) hat einige Versuche mit *Bromschwefel* angestellt. Schwefel und Brom in dem der Formel S_2Br_2 entsprechenden Verhältnisse zusammengebracht, vereinigen sich unter Entwickelung von nur wenig Hitze, schüttelt man das Ganze, so ist die Erwärmung bedeutender. Die Destillation des Bromschwefels beginnt bei 60°, dann steigt das Thermometer langsam auf 190° und bis 220° geht etwa die Hälfte der ganzen Flüssigkeit über. Der Rückstand in der Retorte ist dann beinahe fest. Das letztere Destillat wurde noch einmal rectificirt und das bei 190 bis 200° Siedende für sich aufgefangen. Es ergab bei der Analyse 70·39 Proc. Br, während S_2Br_2 71·43 Proc. verlangt (3), bestand also fast aus reinem Bromschwefel. Das

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 237; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1198 (Corresp.). — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 845. — (3) Ich habe früher für einen bei 210 bis 220° siedenden Bromschwefel die der Formel S_2Br_2 entsprechende Zusammensetzung gefunden; Jahresber. f. 1870, 238. *A. M.*

bei 180 bis 185° Siedende gab 19·71 bis 20·10 Proc. S, während S_2Br_2 28·57 Proc. S verlangt. Wurde zu Bromschwefel S_2Br_2 ein Ueberschufs von Brom gesetzt und dann bei Temperaturen von 15°, 50°, 90° Kohlensäure längere Zeit hindurchgeleitet, so hatte der Rückstand immer die der Formel S_2Br_2 entsprechende Zusammensetzung. Wurde zu Schwefel mehr Brom zugesetzt als der Formel SBr_2 entspricht, das Ganze in eine Kältemischung gebracht und anhaltend Kohlensäure eingeleitet, so hinterblieb kein Product von constanter Zusammensetzung.

R. Weber (1) hat eine *neue Sauerstoffverbindung des Schwefels, das Schwefelsesquioxyd* S_2O_3 und ein derselben analoges *Selensubstitutionsproduct* $SSeO_3$ dargestellt. Bekanntlich entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Schwefelsäureanhydrid oder auf stark rauchendes Vitriolöl eine intensiv blaue Flüssigkeit. Weber beobachtete nun, dafs der entstehende blaue Körper in ganz reinem Schwefelsäureanhydrid unlöslich sei und es gelang Ihm dadurch denselben zu isoliren. In durch sorgfältig geleitete Rectification völlig von H_2SO_4 befreites Schwefelsäureanhydrid werden gut getrocknete Schwefelblumen nach und nach eingetragen und erst dann neue Mengen von Schwefel hinzugefügt, wenn der früher zugesetzte gebunden ist. Der eingetragene Schwefel zerfliefst im Moment der Berührung mit dem Anhydrid zu tief blau gefärbten Tröpfchen, welche sich mit demselben nicht mischen, darin untersinken und alsbald erstarren. Zur Ausführung dieser Operation ist ein gewöhnliches Reagensglas sehr geeignet, welches man um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten mit einem kleinen Porcellantiegeldeckel bedeckt. Es ist zweckmäfsig, das Glas nach jedem Eintragen der kleinen Schwefelpartien zu neigen, so dafs die Tröpfchen der entstandenen Verbindung mit der Glaswand in Berührung kommen, worüber sie sich dann verbreiten und zu einer dünnen Kruste erhärten, welche weniger Anhydrid einschliefst, als die von der Flüssigkeit ringsum umgebenen erstarrten Tröpfchen.

(1) Pogg. Ann. 156, 531.

Zweckmäfsig wird dabei durch Wasser von 12 bis 15° gekühlt, um eine Zersetzung durch eintretende Erwärmung zu verhindern. Nachdem etwa ein Gramm Schwefel eingetragen, wird das überschüssige, bei guter Leitung des Processes völlig farblose Anhydrid abgegossen, das letzte Residuum durch höchst vorsichtig ausgeführte Verdunstung bei einer die Blutwärme nicht übersteigenden Temperatur beseitigt und die an der Glaswand haftende Schicht der Substanz mit einem scharfkantigen Glasstabe abgeschabt. So erhalten bildet der Körper bläulichgrün gefärbte, leicht zerreibliche Krusten, von einer dem Malachit ähnlichen Structur. Die Krusten sind Aggregate warzenförmiger Krystallgruppen, welche indessen nur mit der Loupe erkennbar sind. Die Verbindung ist nur im Momente ihres Entstehens flüssig; sie erstarrt sehr bald und kann dann nicht mehr unzersetzt geschmolzen werden. Sie zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit, erheblich rascher beim Erwärmen. Dabei entwickelt sich schweflige Säure und es bleibt, wenn bei Ausschlufs von Feuchtigkeit operirt, vollständig trockener Schwefel zurück, welcher in Folge seiner feinen Zertheilung eine sehr hellgelbe Farbe besitzt. In einem kühlen Raume findet die Zersetzung des Körpers so langsam statt, dafs die zur Analyse erforderlichen Wägungen ausführbar sind. An feuchter Luft zieht die Substanz rasch Wasser an und zerfliefst zu einer klaren braunen Flüssigkeit, welche durch Aufnahme von mehr Feuchtigkeit sich trübt, indem Schwefel sich ausscheidet. Beim Eintragen in kaltes Wasser findet sofort eine Zersetzung unter heftigem Zischen statt. Der dabei abgeschiedene Schwefel ist gröfstentheils von weicher zäher Beschaffenheit. Bei dieser Zersetzung bilden sich Schwefelsäure, schweflige Säure und aufserdem unterschweflige Säure oder eine derselben ähnlich sich verhaltende Polythionsäure. Mit absolutem Alkohol und auch wasserfreiem Aether zersetzt sich der blaue Körper unter Abscheidung von Schwefel. Die Analyse lieferte im Durchschnitt 57·12 Proc. Schwefel, während die Formel S_2O_3 57·14 Proc. verlangt. Das Sesquioxyd ist in einem Gemisch von Anhydrid und Hydrat, selbst wenn dasselbe

nur wenig von letzterem enthält, mit intensiv blauer Farbe löslich. An einem kühlen Orte in zugeschmolzenem Rohre behalten solche Lösungen mehrere Wochen ihre blaue Farbe. Nach und nach erblafst dieselbe indefs, die Lösungen nehmen dann einen grünen, später einen braunen Ton an und behalten zuletzt eine dem gewöhnlichen Vitriolöl ähnliche Farbe. Es bildet sich dann schweflige Säure und es scheidet sich, wenn nicht sehr viel Anhydrid vorhanden war, Schwefel ab. Durch Zusatz von Schwefelsäurehydrat oder von Schwefel geht der Farbenwechsel sogleich vor sich. Die braunen Lösungen sind weit unbeständiger als die blauen. Eine Säure, welche auf $5\,H_2SO_4$ nur $1\,SO_3$ enthält, löst das Sesquioxyd sogleich mit brauner Farbe. Von gewöhnlichem Schwefelsäurehydrat wird es sogleich unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. In ähnlicher Weise wie das Sesquioxyd wird die *substituirte Selenverbindung* $SeSO_3$ dargestellt. Das Selen erweicht unter Schwefelsäureanhydrid, indem es in eine tief dunkelgrüne, theerartige dickflüssige Masse übergeht, welche allmählich erstarrt. Man giefst dann das überschüssige Anhydrid ab, entfernt den letzten Rest desselben durch vorsichtiges Erwärmen und schabt dann die Verbindung mit einem scharfkantigen Glasstab heraus. In compactem Zustande besitzt der Körper eine schmutziggrüne Farbe, das Pulver desselben, wie es beim Zerdrücken der Krusten mittelst eines Glasstabes entsteht, ist gelb. Er ist bedeutend haltbarer als das Sesquioxyd und wird selbst durch gelindes Erwärmen noch nicht zersetzt. Er schmilzt nicht und zerfällt in höherer Temperatur in schweflige Säure, selenige Säure und Selen. Beim Eintragen in Wasser findet eine heftige Reaction statt, wobei sich Selen als cohärente Masse absondert und Schwefelsäure, schweflige Säure und selenige Säure sich bilden. Der Körper ist in hydrathaltigem Anhydrid mit intensiv grüner Farbe löslich. Auch von Schwefelsäurehydrat wird er nicht zersetzt; setzt man zu einer solchen Lösung wenig Wasser, so wird sie erst braun, bevor sie sich ganz zersetzt. In einer Schwefelsäure von der Dichte 1·806 ist die Selenverbindung mit solch brauner Farbe löslich.

C. Winkler (1) hat Versuche zur Darstellung von *Schwefelsäureanhydrid* aus schwefliger Säure und Sauerstoff angestellt. Er wandte als Contactmittel zur Vereinigung beider Gase platinirten Asbest an. Bei Anwendung einer 30 cbcm langen und 12 mm dicken Schicht von 8·5 Proc. Platin enthaltendem, zum gelinden Glühen erhitztem Asbest gaben 100 Gew.-Th. schweflige Säure :

a) Gemenge von reiner schwefliger Säure und reinem Sauerstoff	78·8 Gew.-Th. SO_3.
b) Gemenge von reiner schwefliger Säure und Luft	47·4 „ „
c) Gemenge von Luft und 4 bis 5 Volum-Proc. schwefliger Säure, erhalten durch Verbrennen von Schwefel in einem Luftstrom . .	11·5 „ „

Die Wirkung des platinirten Asbestes (und jedenfalls auch der übrigen Contactsubstanzen) vermindert sich also in dem Maße, in dem die Verdünnung der schwefligen Säure durch andere indifferente Gase zunimmt. Um ein Gemisch von reiner schwefliger Säure und Sauerstoff genau in dem richtigen Verhältniß zu erhalten, kann man von der Schwefelsäure selbst ausgehen, da diese in hoher Temperatur bekanntlich in Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt. Ein schmiedeeisernes Rohr wurde innen und außen mit einem Gemisch von Chamotte und Wasserglas überzogen, dieses eingebrannt und das Rohr vollkommen mit Porcellanstücken gefüllt. Man erhitzte es darauf im Kohlenofen zum starken Glühen, während durch eine zweischenkelig gebogene Trichterröhre Schwefelsäure von 66° aus einer mit Quetschhahn versehenen Mariotte'schen Flasche, deren Säureinhalt vorher gewogen war, stetig eintropfte. Die entweichenden Gase wurden durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke getrocknet und traten dann in ein langes, sich erst horizontal fortsetzendes, hierauf abwärts gekrümmtes Glasrohr, dessen horizontaler Theil mit platinirtem Asbest (8·5 Proc. Platin) lose

(1) Dingl. pol. J. **218**, 128.

gefüllt war, während der verticale Schenkel in eine mit conc. Schwefelsäure gefüllte Vorlage ausmündete, die bestimmt war, das gebildete Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen. Diese Vorlage war noch mit einer zweiten eben solchen und diese mit einer dritten, welche eine Lösung von Natriumcarbonat enthielt, verbunden. Es wurden mit Hülfe dieses Apparates aus 195·0 g Schwefelsäure von 66° (= 146·2 g SO_3) 107·8 g SO_3, 22·6 g schweflige Säure, 5·6 g Sauerstoff und 45·8 g Wasser erhalten. 13·2 g Säure waren unzersetzt in der Trockenvorlage zurückgeblieben. Es wurden somit von dem Anhydridgehalt der überhaupt angewandten Schwefelsäure 73·7 Proc., der wirklich zur Zerlegung gelangten Säure 78·4 Proc. Anhydrid als rauchende Schwefelsäure erhalten.

A. Scheurer-Kestner (1) weist darauf hin, daſs die weiſsen Dämpfe, die beim Verbrennen von Pyriten sich bilden, auch dann entstehen, wenn die Pyrite völlig trocken sind. Sie sind daher nicht dampfförmiges Schwefelsäurehydrat, sondern *Anhydrid*. Dies entsteht durch directe Verbindung von schwefliger Säure mit Sauerstoff bei Gegenwart von glühendem Eisenoxyd (oxydirter Schwefelkies). Scheurer-Kestner hat letzteres direct nachgewiesen, indem Er mit Luft gemengte schweflige Säure durch ein glühendes, mit Schwefelkiesabbränden gefülltes Platinrohr gehen lieſs.

F. Muck (2) bemerkt bezüglich der Angaben von Scheurer-Kestner über die *Bildung von Schwefelsäureanhydrid* aus schwefliger Säure und Sauerstoff, daſs die verschiedenen Umstände, unter denen eine solche Bildung statthabe, schon vor 23 Jahren von Wöhler (3) ausführlich beschrieben seien.

Im gleichen Sinne spricht sich auch F. Bode (4) aus.

P. Behrend (5) hat auf die Beobachtung Williamson's, daſs sich bei fortgesetzter Destillation von Sulfuryloxychlorid

(1) Compt. rend. **80**, 1230; Bull. soc. chim. [2] **23**, 437. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1283. — (3) Jahresber. f. 1852, 339. — (4) Dingl. pol. J. **218**, 322. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1004.

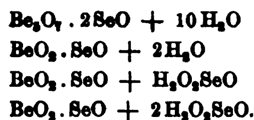
$SO_2{}^{OH}_{Cl}$ kleine Mengen von *Sulfurylchlorid* SO_2Cl_2 bilden, eine bequeme *Darstellungsmethode* letzterer Verbindung gegründet. Sulfuryloxychlorid wird in Glasröhren eingeschlossen, diese 12 bis 14 Stunden im Paraffinbad auf 170 bis 180° erhitzt und dann der Röhreninhalt aus dem Wasserbade abdestillirt. Bei der Rectification ging das Destillat constant bei 70° über und gab bei der Analyse der Formel SO_2Cl_2 entsprechende Zahlen. Der Zersetzungsprocefs scheint nach der Gleichung zu verlaufen :



$$2\,SO_2{}^{OH}_{Cl} = SO_2Cl_2 + SO_2{}^{OH}_{OH}.$$

W. Spring (1) bespricht die *Einwirkung* von *Phosphorpentachlorid auf Hyposulfite* und hebt hervor, dafs die Nichtbildung von Sulfurylchlorid (2) hierbei der Annahme, dafs die Hyposulfite Sulfuryl enthalten, nicht widerspricht.

L. F. Nilson (3) hat Seine im Jahresber. f. 1874, 208 besprochene Untersuchung über *selenigs. Salze* jetzt ausführlich veröffentlicht. Wir heben noch Folgendes daraus hervor. Für die Beryllerde ist die Formel BeO wahrscheinlicher als Be_2O_3. Hierfür sprechen auch die Selenite :

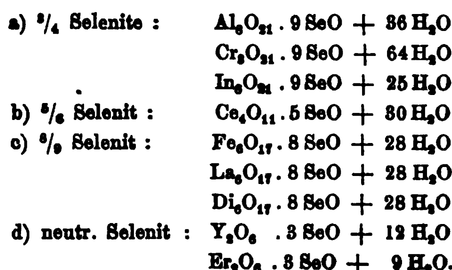


$$Be_3O_7 . 2SeO + 10H_2O$$
$$BeO_2 . SeO + 2H_2O$$
$$BeO_2 . SeO + H_2O_2SeO$$
$$BeO_2 . SeO + 2H_2O_2SeO.$$

Diese Salze haben (mit Ausnahme des ersten) ganz die nämliche Zusammensetzung wie die entsprechenden Salze der Magnesiumgruppe. — Die Gadolinit- und Ceritmetalle bilden Selenite, welche denen von Aluminium, Eisen, Indium und Chrom ganz analog sind. Es wurde erhalten :

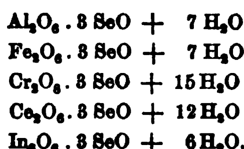
1. Aus verdünnter Lösung neutralen Salzes und neutralem Natriumselenit :

(1) Instit. 1875, 18. — (2) Jahresber. f. 1870, 284. — (3) Researches on the salts of selenious acid Nova Acta reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. III. 1875; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 655; Bull. soc. chim. [2] 23, 260, 353, 494.



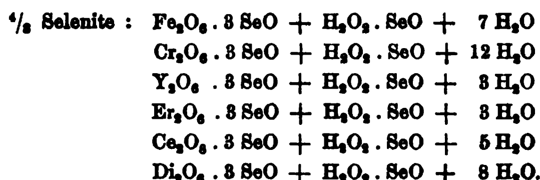
a) 3/4 Selenite : $Al_8O_{21} . 9\,SeO + 36\,H_2O$
$Cr_8O_{21} . 9\,SeO + 64\,H_2O$
$In_8O_{21} . 9\,SeO + 25\,H_2O$
b) 5/6 Selenit : $Ce_4O_{11} . 5\,SeO + 30\,H_2O$
c) 8/9 Selenit : $Fe_6O_{17} . 8\,SeO + 28\,H_2O$
$La_6O_{17} . 8\,SeO + 28\,H_2O$
$Di_6O_{17} . 8\,SeO + 28\,H_2O$
d) neutr. Selenit : $Y_2O_6 . 3\,SeO + 12\,H_2O$
$Er_2O_6 . 3\,SeO + 9\,H_2O$.

2. Aus basischem Salze mit einer zur Bildung neutralen Salzes genau ausreichenden Säuremenge :



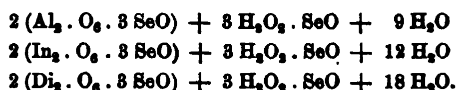
$Al_2O_6 . 3\,SeO + 7\,H_2O$
$Fe_2O_6 . 3\,SeO + 7\,H_2O$
$Cr_2O_6 . 3\,SeO + 15\,H_2O$
$Ce_2O_6 . 3\,SeO + 12\,H_2O$
$In_2O_6 . 3\,SeO + 6\,H_2O$.

3. Aus basischem oder neutralem Salze mit einer zur Bildung von Diselenit ausreichenden Säuremenge :



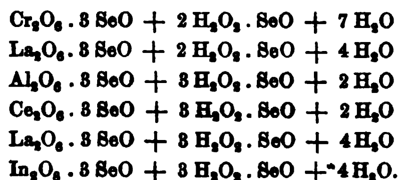
4/3 Selenite : $Fe_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO + 7\,H_2O$
$Cr_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO + 12\,H_2O$
$Y_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO + 3\,H_2O$
$Er_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO + 3\,H_2O$
$Ce_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO + 5\,H_2O$
$Di_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO + 8\,H_2O$.

4. Aus basischem Salze mit einer zur Bildung von a) Diselenit und b) Tetraselenit genau ausreichenden Säuremenge :



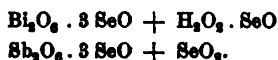
$2\,(Al_2 . O_6 . 3\,SeO) + 3\,H_2O_2 . SeO + 9\,H_2O$
$2\,(In_2 . O_6 . 3\,SeO) + 3\,H_2O_2 . SeO + 12\,H_2O$
$2\,(Di_2 . O_6 . 3\,SeO) + 3\,H_2O_2 . SeO + 18\,H_2O$.

5. Aus basischem Salze mit der zur Bildung von Tetraselenit genau ausreichenden Säuremenge :



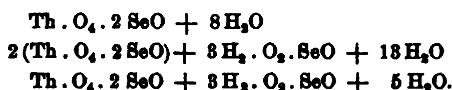
$Cr_2O_6 . 3\,SeO + 2\,H_2O_2 . SeO + 7\,H_2O$
$La_2O_6 . 3\,SeO + 2\,H_2O_2 . SeO + 4\,H_2O$
$Al_2O_6 . 3\,SeO + 3\,H_2O_2 . SeO + 2\,H_2O$
$Ce_2O_6 . 3\,SeO + 3\,H_2O_2 . SeO + 2\,H_2O$
$La_2O_6 . 3\,SeO + 3\,H_2O_2 . SeO + 4\,H_2O$
$In_2O_6 . 3\,SeO + 3\,H_2O_2 . SeO + 4\,H_2O$.

Nilson hat auch zwei Selenite von Wismuth und Antimon erhalten, aus welchen eine bestimmte Analogie dieser dreiwerthigen Metalle mit den vorhergehenden hervorgeht :



$$Bi_2O_6 . 3\,SeO + H_2O_2 . SeO$$
$$Sb_2O_6 . 3\,SeO + SeO_2.$$

Unter den seltenen Erdmetallen zeigt Thorium keine Uebereinstimmung mit den übrigen, nicht einmal mit Zinn oder Zirconium, sondern steht einzeln und allein da in seinen Seleniten, wie in mehreren anderen Fällen. Schreibt man die Formel der Erde ThO_2, so sind die Selenite :



$$Th . O_4 . 2\,SeO + 8\,H_2O$$
$$2(Th . O_4 . 2\,SeO) + 3\,H_2 . O_2 . SeO + 18\,H_2O$$
$$Th . O_4 . 2\,SeO + 3\,H_2 . O_2 . SeO + 5\,H_2O.$$

Versetzt man nach A. Hilger (1) eine Lösung von *seleniger Säure* mit *Chlormagnesium und Ammoniak*, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der die Zusammensetzung SeO_3Mg, $7\,H_2O$ besitzt und immer Ammoniak, jedoch nur mechanisch eingeschlossen enthält.

Nach A. Boillot (2) rührt die *bleichende Wirkung des Chlors* daher, dafs dies aus Wasser Ozon frei macht, welches dann, indem es oxydirt, bleichend wirkt.

C. Göpner (3) giebt einige Erörterungen über die Constitution des *Chlorhydrats*. Nach einer Angabe Otto's habe Schiff zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs das Chlorhydrat $Cl_2 + 10\,H_2O$ unterchlorige Säure enthalten und HCl + HOCl + $9\,H_2O$ constituirt sein könne. Göpner glaubt dies durch die Wolter'sche (4) Reaction entscheiden zu können, nach welcher, wenn das Chlorhydrat unterchlorigs. Säure enthalte, beim Schütteln mit Quecksilber Quecksilberoxychlorid, oder vielmehr das Zersetzungsproduct desselben mit Salzsäure, Quecksilberchlorid, entstehen müsse. Da Göpner so in der

(1) N. Rep. Pharm. 24, 151. — (2) Compt. rend. 80, 1167. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 287. — (4) Jahresber. f. 1873, 911.

That Quecksilberchlorid erhielt, so wirkt nach Ihm bei 0° das Chlor auf Wasser ein, wie auf die Alkalihydroxyde :



$$Cl_2 + HOH = HCl + HOCl$$



$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KOCl + H_2O.$$

H. Schiff (1) bemerkt, daſs die obige Auffassung des Chlorhydrats nicht von Ihm herrühre, sondern bei weitem älter sei. Zugleich theilt Er einige theoretische Bemerkungen über die *Constitution des Chlorhydrats* mit.

L. Pebal (2) hat eine Untersuchung über *Unterchlorsäure* und *Euchlorin* ausgeführt. Wir müssen uns darauf beschränken die erhaltenen Resultate anzuführen. Es ergab sich : 1. Die Bestätigung der von H. Davy und von Gay-Lussac aus Ihren Versuchen gefolgerte Zusammensetzung der Unterchlorsäure. Das Molekulargewicht der gasförmigen Substanz, dasjenige des Wasserstoffs $H_2 = 2$ gesetzt, ist = 67,29 und deren Molekularformel ist ClO_2. 2. Der Siedepunkt der flüssigen Unterchlorsäure liegt bei + 9° und nicht bei 20 oder gar 32°. 2. Das Euchlorin ist ein Gemenge und besteht nur aus ClO_2 und freiem Chlor. Die relativen Mengen dieser Substanzen wechseln je nach der Art der Darstellung. 4. Millon's Schlüsse auf die Existenz einer Verbindung Cl_6O_{13} beruhen auf irrigen Voraussetzungen.

Oskar Brenken (3) hat auf Veranlassung von Lothar Meyer das *Chlorjod* untersucht. Zur *Darstellung des Trichlorids* ist es nöthig, reines Jod oder Monochlorid in einem nicht zu raschen Strom stets überschüssigen Chlors bei gelinder Wärme zu verflüchtigen. Das Trichlorid setzt sich dann als citronengelbes krystallinisches Sublimat in den kälteren Theilen des Apparats ab. Braucht man nur wenig Trichlorid, so operirt man zweckmäſsig in weiten, von Strecke zu Strecke ausgezogenen Glasröhren, die man sofort abschmilzt. Zur Darstellung gröſserer Mengen von Dreifach-Chlorjod leitet man mittelst

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 419. — (2) Ann. Chem. 177, 1; N. Arch. ph. nat. 52, 239. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 487.

weiter Röhren einen Strom von Chlor durch eine dreihalsige Woulf'sche Flasche, in welche aus einer senkrecht in deren mittleren Hals eingesetzten kleinen Retorte Jod hineindestillirt wird. Man hat nur Acht zu geben, dafs das Chlor stets im Ueberschufs bleibt, ein Verstopfen ist nicht zu befürchten. Das fest an den Wandungen haftende, in seiner Zähigkeit dem Salmiak vergleichbare Trichlorid mufs nach beendeter Operation mit einem starken Glas- oder Porcellanspatel losgestofsen werden. Die Angabe der Hand- und Lehrbücher, dafs Dreifach-Chlorjod schmelze bei 25° C. unter Verlust von Chlor, ist nur richtig, wenn die Schmelzung in Luft oder in einem anderen indifferenten Gas vorgenommen wird. Es schmilzt aber dabei nicht das Trichlorid, sondern das aus ihm durch Dissociation entstandene Monochlorid. In einer Atmosphäre von Chlor schmilzt das Trichlorid nicht. Es dissociirt sich in derselben erst bei einer erheblich über 25° C. liegenden Temperatur, die um so höher ist, je gröfser der Druck und die Dichte des Chlorgases sind. Unter dem Druck einer Atmosphäre zerfällt das Trichlorid im Chlorgase erst bei 67° C. zu Monochlorid und Chlor, die sich bei 60° wieder zu einem gelben Sublimat von Trichlorid vereinigen. In einer zugeschmolzenen, mit Chlor gefüllten Röhre trat der Zerfall auch bei 86° noch nicht ein. Versuche zur Darstellung einer höheren Chlorstufe des Jods, sowie zur Darstellung von Jodtrichlorid lieferten nur negative Ergebnisse. Jodtrichlorid wirkt auf Jodsäure oder deren Anhydrid nicht ein, läfst sich vielmehr unverändert von denselben absublimiren. Phosphorpentachlorid entzieht Jodsäureanhydrid allen Sauerstoff, so dafs JCl_3 entsteht. Quecksilberoxyd wirkt in gelinder Wärme auf Jodtrichlorid langsam ein, unter Bildung von Quecksilberchlorid und Jodid. Das dabei entweichende Gas enthält Chlor und Sauerstoff, vielleicht auch etwas Unterchlorigsäureanhydrid. — Von P. Melikoff (1) ausgeführte *Dampfdichtebestimmungen* ergaben das Resultat, dafs der Dampf des Jodtrichlorids schon

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 490.

bei 77° unter dem Druck einer Atmosphäre auch bei Ueberschufs von Chlor vollständig zu Monochlorid und Chlor zerfällt.

Nach Champion und Pellet (1) explodirt *Jodstickstoff* durch Berührung mit Chlorgas oder Brom.

Weinmann (2) hat einen von H. Fleck in Seinem Buche über „Benutzung thierischer Abfälle" angestellten Versuch bezüglich der *Bildung von Ammoniak* aus atmosphärischem Stickstoff, wiederholt. Leitet man nach Fleck ein Gemenge von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf über dunkelrothglühenden Aetzkalk, so soll Ammoniak und Calciumcarbonat entstehen :



$$4\,N + 6\,CO + 6\,H_2O + 6\,CaO = 4\,NH_3 + 6\,CaCO_3.$$

Weinmann konnte in zwei sorgfältig ausgeführten Versuchen keine Spur gebildeten Ammoniaks beobachten.

Kupferschläger (3) schlägt zur *Prüfung von Ammoniak auf Theerstoffe* (Anilin, Toluidin) vor, das fragliche Ammoniak zu Salpetersäure, die mit ihrem vierten Theil Wasser verdünnt ist, hinzuzusetzen. Ist das Ammoniak unrein, so entsteht eine hellrothe Färbung, die bei gröfserem Zusatz von Ammoniak in Braun übergeht. Statt Salpetersäure kann auch Salzsäure angewandt werden, doch ist erstere vorzuziehen. Vgl. Wittstein, Jahresber. f. 1874, 213.

A. Schloesing (4) hat eine eingehende Untersuchung über *das Ammoniak der Atmosphäre* begonnen. Nach einer längeren Einleitung, welche sich hauptsächlich auf die Gesetze der Vertheilung des Ammoniaks auf das Meer, die Atmosphäre und die Continente bezieht, kommt Er, gestützt auf eine Reihe von Experimenten, zu den Resultaten : 1. Bei gleicher Tension des Ammoniaks in der Luft ist die Quantität des in einem natürlichen Wasser gelösten Ammoniaks desto geringer, je höher die Temperatur ist. 2. Enthalten daher zwei Gefäfse Wasser

(1) Bull. soc. chim. [2] **24**, 447. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 976 (Corresp.). — (3) Bull. soc. chim. [2] **23**, 256. — (4) Compt. rend. **80**, 175 und **81**, 81 u. 1252.

von gleichem Ammoniakgehalt, aber ungleicher Temperatur, so ist die Luft über dem Gefäfs mit dem wärmeren Wasser ammoniakreicher, als über dem mit dem kälteren. Es ist daher wahrscheinlich, dafs die Luft der heifsen Zonen ammoniakhaltiger, als die der gemäfsigten und kalten Zonen ist. 3. Die Resultate, welche Meerwasser und destillirtes Wasser ergeben, sind fast identisch; für einen gleichen Ammoniakgehalt ist jedoch die Tension im Meerwasser etwas gröfser.

Audoynaud (1) hat *den Ammoniakgehalt des Meerwassers* untersucht. Zur Feststellung des gesammten Ammoniakgehalts wurde das Wasser mit Magnesia destillirt und das freie Ammoniak mit sehr verdünnter Oxalsäure (10 cbcm = 0·0017 g NH_3) titrirt. Das Wasser wurde dem Meer bei Palavas bei Montpellier entnommen.

	NH_3 im Liter
Wasser vom 21. Mai, untersucht einen Tag später	0·16 mg
Wasser vom 16. Juni, untersucht einen Tag später	0·27 mg
Wasser vom 21. Juni, untersucht vier Tage später	1·19 mg
Wasser vom 26. Juni, untersucht zwei Tage später	1·22 mg
Wasser vom 11. Juli, untersucht einen Tag später	0·16 mg
Wasser vom 19. Juli, untersucht sieben Tage später	0·22 mg

Die Daten vom 21. und 26. Juni correspondiren den grofsen atmosphärischen Störungen, welche die Ueberschwemmungen des Südens herbeiführten. In den 3 Tagen des 22., 23. und 24. Juni fielen in Montpellier auf die Hektare 1 Million Liter Wasser, welche mehr als 1 kg Ammoniak enthielten. *Freies Ammoniak* konnte Audoynaud nicht nachweisen, wohl aber, wenn das Meerwasser einige Zeit in Flaschen gestanden hatte.

(1) Compt. rend. 81, 619.

Nach S. Kern (1) entsteht bei der Elektrolyse einer Lösung von Kupfersulfat und Ammoniumchlorid eine *Verbindung von Kupfer und Ammonium* als graurothe schwammige Masse. Dieselbe enthält 1 Proc. Ammonium.

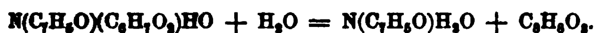
W. Lossen (2) hat eine ausführliche Untersuchung über *die Structurformel des Hydroxylamins* mitgetheilt. Die wohl allgemein angenommene Formel des Hydroxylamins ist $NH_2 . OH$, d. h. es ist ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist. Hierfür spricht zunächst die Bildung aus Salpetersäure $NO_2 . OH$, welche dann ganz analog der Reduction organischer Nitroverbindungen verläuft und das dem Ammoniak völlig analoge Verhalten Säuren gegenüber. Namentlich aus letzterem Grunde ist eine Formel

$$\begin{array}{l} \;\;\diagup H \\ N - H \\ \| \;\diagdown H \\ O \end{array}$$

sehr unwahrscheinlich. Ein vollständiger Beweis der Formel $NH_2 . OH$ ist aber dann erbracht, wenn gezeigt wird, daſs ein Wasserstoffatom ein von den zwei anderen verschiedenes Verhalten zeigt. Lossen hat diesen Beweis durch Darstellung organischer Substitutionsproducte des Hydroxylamins erbracht. Wir müssen uns darauf beschränken, die Resultate der Untersuchung in dieser Richtung kurz anzugeben, in Bezug auf die nähere Beschreibung der dargestellten Verbindungen auf den organischen Theil dieses Berichts verweisend. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl in geeigneter Weise auf Hydroxylamin entsteht die *Benzhydroxamsäure* $N(C_7H_5O)H_2O$ und durch Einwirkung von Chloranisyl die *Anishydroxamsäure* $N(C_8H_7O_2)H_2O$. Läſst man nun auf Benzhydroxamsäure Chloranisyl, auf Anishydroxamsäure Chlorbenzoyl einwirken, so sind die entstehenden Verbindungen *Benzanishydroxamsäure* $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO$ und *Anisbenzhydroxamsäure* $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)HO$ identisch, wenn zwei Wasserstoffe einander gleich, verschieden, wenn zwei Wasserstoffatome verschieden gebunden sind. Es hat sich nun herausgestellt, daſs

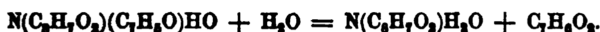
(1) Chem. News **32**, 152. — (2) Ann. Chem. **175**, 271.

beide Verbindungen nicht identisch sind. Benzanishydroxamsäure schmilzt bei 133 bis 134°, Anisbenzhydroxamsäure bei 147 bis 148°. Benzanishydroxamsäure zerfällt bei Behandlung mit Baryumhydroxyd in Benzhydroxamsäure und Anissäure :



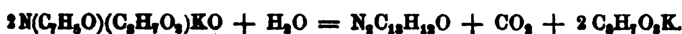
$$N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO + H_2O = N(C_7H_5O)H_2O + C_8H_8O_3.$$

Anisbenzhydroxamsäure zerfällt in Anishydroxamsäure und Benzoësäure :



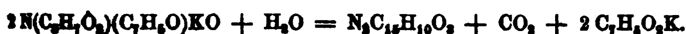
$$N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)HO + H_2O = N(C_8H_7O_2)H_2O + C_7H_6O_2.$$

Benzanishydroxams. Kalium zersetzt sich durch kochendes Wasser in Diphenylharnstoff, Kohlensäure und aniss. Kalium :



$$2\,N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)KO + H_2O = N_2C_{13}H_{12}O + CO_2 + 2\,C_8H_7O_3K.$$

Anishydroxamsaures Kalium dagegen in einen Harnstoff $CO\langle{NH . C_6H_4 . OCH_3 \atop NH . C_6H_4 . OCH_3}$, Kohlensäure und benzoës. Kalium :



$$2\,N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)KO + H_2O = N_2C_{15}H_{10}O_3 + CO_2 + 2\,C_7H_5O_2K.$$

Benzanisydroxamsäure liefert bei der Destillation Anisanilid und Anissäure, Anisbenzhydroxamsäure dagegen das dem Anisanilid isomere Benzoylamidoamisol $N\begin{cases}C_6H_4 . OCH_3 \\ C_7H_5O \\ H\end{cases}$ und Benzoësäure. Dadurch ist bewiesen, dafs zwei Wasserstoffatome in dem Hydroxyl eine verschiedene Stellung haben. Den Beweis, dafs das dritte Wasserstoffatom mit einem der beiden anderen gleichartig sei, hat Lossen noch nicht sicher geliefert. Vgl. hierüber unter Tribenzylhydroxylaminen den organischen Theil dieses Berichtes.

W. Lossen (1) theilt einige Fälle mit, in denen das *Hydroxylamin reducirend* wirkt. Dafs Hydroxylamin alkalische Metalloxydlösungen zu reduciren vermag, ist bekannt. Aber auch in neutralen und sauren Lösungen kann Reduction stattfinden. Beim Eindampfen einer Lösung von Kupfervitriol und salzs. Hydroxylamin findet Abscheidung von Kupferchlorür statt. Auch Platinchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat wirken bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 357.

längerem Erhitzen ihrer Lösung auf einander ein. Die *Dihydroxylamin* konnte bislang unter den Oxydationsproducten des Hydroxylamins nicht gefunden werden.

V. Meyer (1) hat nachgewiesen, daſs beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen von schwefels. Hydroxylamin und salpetrigs. Natron sich unter starker Erwärmung Stickoxydul entwickelt. *Hydroxylamin und salpetrige Säure* setzen sich also nach der Gleichung um :



$$NH_3O + NO_2H = 2\,H_2O + N_2O.$$

Verdünnte wässerige Lösungen von Kaliumnitrit und schwefels. Hydroxylamin wirken erst beim Kochen aufeinander ein. Ein Nitrit des Hydroxylamins scheint also nicht existenzfähig zu sein.

E. Meusel (2) giebt an, daſs das Vorhandensein der *Nitrite* in Brunnenwassern nicht wie bis jetzt angenommen von einer *Oxydation des Ammoniaks*, sondern von einer *Reduction der Nitrate* durch Vermittelung der Bacterien herrühre. Es entspinnt sich hierüber eine kurze Polemik zwischen Meusel und M. Traube (3).

H. Schwarz (4) hat Petrik veranlaſst, Versuche über die *continuirliche Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak* und Luftsauerstoff anzustellen. Der Proceſs gründet sich darauf, daſs Mangansuperoxyd mit Aetznatron abgedampft und im Luftstrom erhitzt in mangans. Natron übergeht, und daſs dieses nach Tessier du Mothay in überhitztem Wasserdampf geglüht Sauerstoff abgiebt und wieder in Mangansuperoxyd und Aetznatron übergeführt wird. Der Sauerstoff oxydirt nun übergeleitetes Ammoniak zu Salpetersäure und diese entweicht, da salpeters. Natron, wie Wöhler gezeigt, mit Braunstein erhitzt in Aetznatron und Salpetersäure zerfällt. Da durch erneuerten Luftzutritt von Neuem mangans. Natron entstehen muſste, so

(1) Ann. Chem. **175**, 141. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1214; Compt. rend. **81**, 533. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1408 und Meusel daselbst 1653; vgl. diesen Bericht unter Gährung. — (4) Dingl. pol. J. **218**, 219.

war ein continuirlicher Procefs möglich. Braunstein im Ueberschufs wurde in Natronlauge eingetragen, die Mischung unter Aetzkalk in einer Silberschale zur Trockne eingedampft und die durch den Kalk poröse Masse in ein schwer schmelzbares Glasrohr gebracht. Letzteres lag in einem Gasverbrennungsofen und die herabgezogene Spitze mündete in eine trockene Vorlage, die ihrerseits mit mehreren Waschflaschen mit Normalnatron verbunden war. Das andere Ende des Glasrohrs stand mit zwei Luftgasometern durch eine dreihalsige Woulf'sche Flasche in Verbindung. Der eine dieser Gasometer sendete seinen Luftstrom direct, der andere erst, nachdem der Luftstrom einen Liebig'schen Kaliapparat passirt hatte, welcher Ammoniakflüssigkeit enthielt, durch die glühende Röhre. Die Temperatur des Rohres war schwache Rothgluth. Es wurden so 60 Proc. der theoretischen Salpetersäuremenge gebildet. Tagelang kann man auf diese Art die Verwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure fortführen. Leitet man nur Ammoniak ohne Luft über das Gemisch, so bildet sich zuerst freilich viel Salpetersäure, aber die Bildung derselben hört bald wieder auf. Der Versuch eignet sich trefflich zu einem Vorlesungsexperiment.

J. J. Acworth (1) hat eine ausführliche Untersuchung *der gasförmigen Producte, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf einige Metalle entstehen,* mitgetheilt. Seine Resultate sind : 1. Die Wirkung von kalter verdünnter Salpetersäure (1 : 5 oder 1 : 3) auf *Kupfer* ergiebt ein Gas, welches 90 bis 95 Proc. Stickoxyd und nur wenig Stickoxydul und Stickstoff enthält. Im Verhältnifs als sich die Säure mit *Kupfernitrat* sättigt wächst die Menge des sich bildenden Stickoxyduls. 2. Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Kupfer bei Gegenwart einer concentrirten Lösung von Kupfernitrat ergiebt ein Gas, welches etwa 85 Proc. Stickoxydul enthält. 3. *Kaliumnitrat* hat für die Bildung von Stickoxyd oder -oxydul keine Bedeutung. 4. Einwirkung von Salpetersäure auf *Zink* bei

(1) Chem. Soc. J. [2] **13**, 828.

Gegenwart von *Ammoniumnitrat* giebt zur Entstehung von viel Stickgas Anlaſs. 5. Eisen giebt ähnliche Resultate. 6. *Quecksilber*, Salpetersäure und *Ammoniumnitrat* geben fast reines Stickgas. Die Einwirkung erfolgt sehr langsam. 7. Salpetersäure und *Silber* geben Stickoxyd und Stickstoff, kein Stickoxydul. 8. *Silber* und *Ammoniumnitrat* geben viel Stickstoff (85 bis 64 Proc.) und etwas Stickoxyd.

Im Anschluſs an frühere Untersuchungen von Kuhlmann hat L. Pesci (1) einige Versuche über die *Rolle des Eisenoxyds* bei der *Salpeterbildung* angestellt, namentlich bezüglich des Verhaltens der Eisenoxyds bei beschränktem Zutritt oder gänzlichem Abschluſs der Luft. Als Ammoniakquelle diente ein breiförmiges Gemenge von Leim oder Albumin mit Aetzkali, in welches man Eisenoxyd einrührte und dann das Gemenge eine Woche lang bei 20 bis 30° stehen lieſs. Bei Luftzutritt erfolgte die Bildung von Nitrit, ohne daſs Reduction des Eisenoxyds nachweisbar war. Das gebildete Oxydul wird sogleich wieder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. War die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, so konnte eine geringe Reduction nachgewiesen werden. Eine reichlichere Reduction hatte statt, wenn man die Einwirkung unter einer Wasserschicht vor sich gehen lieſs. In mehreren frisch abgelösten Proben von Mauersalpeter hat Pesci Nitrite nachweisen können. Schon Böttger (2) hat bereits 1869 im Rohsalpeter und sogar im gereinigten, Nitrite nachgewiesen.

P. Muir (3) hat Brom bei gewöhnlicher Temperatur mit Stickoxyd gesättigt und die Angabe von Landolt (4), daſs sich so *Nitrosylbromid* $NOBr_3$ bildet, bestätigt. Er lieſs auch unter verschiedenem Druck Stickoxyd auf Brom einwirken. Die Analyse ergab dann :

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 807; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 259 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1869, 843. — (3) Chem. Soc. J. [2] 13, 844. — (4) Jahresber. f. 1860, 102.

	berechnet für $NOBr_3$	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Proc. Brom	88·89	86·89	88·04	87·6	89·5	85·2
Druck	—	760	760	500	400	250.

Danach ist also das Product wirklich eine chemische Verbindung.

Pisati und De Franchis (1) haben eine ausführliche Untersuchung über die *Ausdehnungscoëfficienten des Phosphors in festem und flüssigem Zustande* veröffentlicht. Der *Schmelzpunkt* des Phosphors wurde zu 44·4 bis 44·5 und dessen *Siedepunkt* bei 762 mm Druck zu 278·3° bestimmt. Das spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen war

fest		geschmolzen	
bei 0°	1·83676	bei 40°	1·74924
20°	1·82321	100°	1·69490
44°	1·80681	200°	1·60270
		280°	1·52867.

Das Volumverhältnifs zwischen festem und flüssigem Phosphor wurde bei 40° = 1·03556 und bei 44° = 1·0504 gefunden. H. Kopp hatte früher für 44° 1·0343 angegeben. Das Volum des festen Phosphors bei t° bezogen auf dasjenige bei 0° ist ausgedrückt durch :

$$V_t = V_0 + 0{\cdot}000200\ t + 0{\cdot}000000115\ t^2.$$

Für den flüssigen Phosphor zwischen 50 und 280° bezogen auf die Anfangstemperatur hat man :

$$V_t = V_{50} + 0{\cdot}0002969\ (t - 50) + 0{\cdot}0000002115\ (t - 50)^2.$$

Als mittleren Ausdehnungscoëfficienten K für 1° ergiebt sich für festen Phosphor :

$$K = 0{\cdot}0003674 + 0{\cdot}000000211\ t$$

und für flüssigen von 50° an aufwärts :

$$K = 0{\cdot}0005167 + 0{\cdot}000000370\ (t - 50).$$

E. J. Hourton (2) glaubt, dafs der mit Kalilauge erhitzte,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 70 (Corresp.). — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 49.

lange Zeit flüssig bleibende Phosphor eine *allotrope Modification* enthält, welche unbegrenzte Zeit flüssig bleibt.

Bringt man nach R. Böttger (1) zu circa 0·1 g fein gepulvertem staubtrockenem chlors. Kali einige Tropfen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, so erfolgt nach eingetretener Verdampfung des letzteren eine *spontane Explosion.*

A. Ross (2) bespricht die *Bildung von Phosphorwasserstoff* beim Erhitzen mit Zink und Metaphosphorsäure vor dem Löthrohr. Aus einem quantitativen Versuch zieht er den sonderbaren Schlufs, dafs der Wasserstoff aus dem Zink und nicht aus der Metaphosphorsäure stamme.

G. Maclean (3) hat dem Herausgeber des Americ. Journ. of Science mündlich folgende Mittheilung in Bezug auf *Phosphorwasserstoff* gemacht: Vor einigen Jahren, als ich einen Theil des Tages mit Phosphorwasserstoff, bereitet aus Phosphor und Kalilauge, experimentirt hatte, sah ich meinen Körper beim zu Bette gehen ganz leuchtend, von einem Glimmen, wie dem des Phosphors an der Luft. Entweder war etwas von dem Gase der Verbrennung entgangen, oder das Product der Verbrennung war vom Körper absorbirt worden und der Phosphor hatte später an der Oberfläche desselben eine „eremecausis" erlitten. Ich war mir bewufst nichts zu fühlen, was dem zugeschrieben werden konnte, auch hatte meine Gesundheit anscheinend in keiner Weise dadurch gelitten.

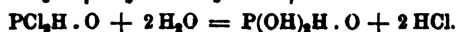
A. Michaelis (4) theilt einige Angaben über die *Zersetzung der Phosphorchlorürs durch Wasser* mit, in welchen er im Wesentlichen die früheren Angaben von Geuther (5) bestätigt. Bringt man Phosphorchlorür in kleinen Mengen in Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur, ohne dasselbe bei der Einwirkung zu kühlen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst völlig klar. Sobald aber eine gewisse Quantität Phosphorchlorür zersetzt und dadurch die Temperatur gestiegen ist, trübt sich die Flüs-

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 725. — (2) Chem. News **32**, 288. — (3) Sill. Am. J. [3] **10**, 298; Pogg. Ann. **156**, 657. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 504. — (5) Jahresber. f. 1871, 246.

sigkeit und es beginnt eine Abscheidung von allerdings wenig Phosphor. Tropft man dagegen Phosphorchlorür in siedendes Wasser, so scheidet sich keine Spur Phosphor aus. Läſst man Phosphorchlorür in mit Eis gekühltes Wasser eintropfen, so bleibt dies auch klar, trübt sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von wenig Phosphor. Vielleicht bildet sich in der Kälte etwas einer Säure $P(OH)_3$, die dann die Veranlassung zur Abscheidung von Phosphor giebt.

A. Michaelis (1) bemerkt gegenüber den Angaben von C. Zimmermann (2) bezüglich der *Constitution der phosphorigen Säure*, daſs der Nachweis, die Verbindung $PO_3(C_2H_5)_3$ habe die Constitution $P(OC_2H_5)_3$ und nicht $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, nur etwas über die Constitution der phosphorigen Säure entscheiden würde, wenn der betreffende Aether sich aus einem Salz der phosphorigen Säure darstellen lieſse, was bis jetzt nicht geschehen ist. Die Existenz des von Zimmermann dargestellten (sehr unbeständigen) Salzes PO_3Na_3 beweise ebenfalls nicht die Constitution $P(OH)_3$. Denn da eine Verbindung PNa_3 vorhanden, so sei es nicht einzusehen, weshalb nicht unter Umständen auch ein Salz $NaPO(ONa)_2$ existiren könne. Die Bildung der phosphorigen Säure aus Phosphorchlorür und Wasser erfolge vielleicht nach den Gleichungen :


$$PCl_3 + H_2O = PCl_3O + H_2$$

$$PCl_3O + H_2 = PCl_2H . O + HCl$$

$$PCl_2H . O + 2 H_2O = P(OH)_2H . O + 2 HCl.$$

W. H. Pile (3) bespricht die *Darstellung von Phosphorsäure* aus Phosphor und Salpetersäure, ohne etwas wesentlich Neues hinzuzufügen.

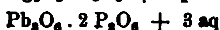
C. G. Lindbom (4) hat einige *Salze der Trimetaphosphorsäure* dargestellt. Zur Darstellung des *Natronsalzes* zieht es Lindbom vor, das Natriumammoniumphosphat in offener Platinschale über der Gaslampe, statt wie Fleitmann und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 504. — (2) Jahresber. f. 1874, 225. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 405. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 122 (Corresp.).

Henneberg vorschlagen, über Kohlenfeuer zu erhitzen und langsam erkalten zu lassen. Man hat nur die Hitze nach und nach zu steigern, bis die allmählich teigflüssige Masse krystallinisch und zuckerähnlich wird, dann das Ganze zu pulverisiren und wieder unter Umrühren stark zu erhitzen, doch unter sorgfältiger Vermeidung von Schmelzung, wobei das unlösliche Hexaphosphat entsteht. Es wurden so 95 Proc. vom Ganzen als Trimetasalz erhalten. Folgende Salze wurden analysirt und ihrer Reactionen u. s. w. nach untersucht :


$Na_3O_3 . P_3O_6 + 6 aq$

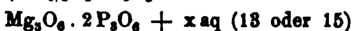

$Ag_3O_3 . P_3O_6 + aq$


$Pb_3O_6 . 2 P_3O_6 + 3 aq$


$Ba_3O_6 . 2 P_3O_6 + 6 aq$


$K_3O_3 . P_3O_6$


$(NH_4)_3O_3 . P_3O_6$


$Mg_3O_6 . 2 P_3O_6 + x aq$ (13 oder 15)

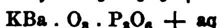

$Fe_3O_6 . 2 P_3O_6 + 12 aq$

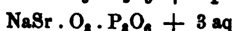

$Mn_3O_6 . 2 P_3O_6 + 11 aq$

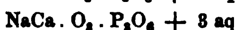
und von *Doppelsalzen* :

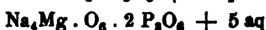

$NaBa . O_3 . P_3O_6 + 4 aq$

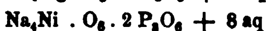

$NH_4Ba . O_3 . P_3O_6 + aq$


$KBa . O_3 . P_3O_6 + aq$


$NaSr . O_3 . P_3O_6 + 3 aq$

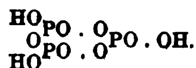

$NaCa . O_3 . P_3O_6 + 3 aq$


$Na_4Mg . O_6 . 2 P_3O_6 + 5 aq$


$Na_4Ni . O_6 . 2 P_3O_6 + 8 aq$


$Na_4Co . O_6 . 2 P_3O_6 + 8 aq.$

Von den schwächeren Basen konnten keine bestimmten Salze erhalten werden. Das Quecksilberoxydulnitrat giebt ein basisches Salz $5 Hg_2O, 3 P_2O_5$. Die Trimetaphosphorsäure hat wahrscheinlich die Constitution :


$$\begin{matrix} HO & & & & \\ & PO . O & & & \\ O & & & PO . OH. \\ & PO . O & & & \\ HO & & & & \end{matrix}$$

A. Husemann (1) zieht aus mehreren von Ihm beobachteten Vergiftungsfällen den Schlufs, dafs das *Arsen* in Verbin-

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 219.

dung mit *Fuchsin* (arsenhaltige Anilinfarben) *bedeutend giftiger sein müsse*, als reine arsenige- oder Arsensäure.

E. Reichhardt (1) macht darauf aufmerksam, dafs *rothe Lackfarben*, wie man sie zu Tapeten verwendet (Wiener Lack), jetzt häufig mit *Arsenik* versetzt werden, wodurch sie einen lebhafteren feurigeren Ton erhalten. Eine solche, sogar als arsenfrei bezeichnete Waare ergab bei zwei Prüfungen einen Gehalt von I. 1·96 Proc., II. 2·49 Proc. arseniger Säure. Sämmtliches Arsen war als arsenige Säure vorhanden.

Die Untersuchung von N. F. Hamberg (2) über die *Luft der Wohnzimmer mit arsenikhaltigen Tapeten* ist schon im Jahresber. f. 1874, 230 besprochen. Es findet sich in dieser Abhandlung auch eine vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

J. F. Babcock (3) bespricht die in der Pharmakopoe der vereinigten Staaten Nordamerikas gegebene Vorschrift zur *Darstellung von Jodarsen*.

E. Macivor (4) macht darauf aufmerksam, dafs Er *Arsenfluorid* nicht, wie der Reporter der Chem. News angegeben, durch Destillation von Arsenchlorür, Fluorcalcium und Schwefelsäure darstelle, sondern statt Arsenchlorür arsenige Säure anwende. Auch ist *Fluorphosphor* keine bei 60° siedende Flüssigkeit, sondern bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ein Gas.

L. F. Nilson (5) hat eine Untersuchung über *die Sulfüre des Arsens* mitgetheilt. Das Arsensulfür As_3S_2 bildet sich nach Berzelius beim Zusammenschmelzen der Elemente in den geeigneten Verhältnissen, oder durch Erhitzen von arseniger Säure mit Schwefel in den der Gleichung : $2 As_2O_3 + 7 S$, $2 As_2S_2 + 3 SO_2$ entsprechenden Mengen. Nach letzterer Methode konnte das Arsensulfür nur in reinem Zustande erhalten werden, wenn das Gemisch in einem schwer schmelzbaren Glas-

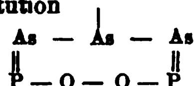
(1) Arch. Pharm. [3] 6, 533. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 233. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 383. — (4) Chem. News 32, 258. — (5) J. pr. Chem. [2] 12, 295.

rohr, das an mehreren Stellen ausgezogen, im Kohlensäurestrom erhitzt wurde. Der Gasstrom wurde abwechselnd zu dem einen oder anderen Ende des Rohres geleitet, so dafs die Bestandtheile der schmelzenden Masse gezwungen wurden, ohne Verlust auf einander einzuwirken. Anfänglich war die ganze Masse sehr strengflüssig und schwerflüchtig, in starrer Form glasartig, rubinroth durchscheinend, geschmolzen schwarz bis schwarzbraun; gasförmig sah sie wie Chlorgas aus. Nach und nach wurde sie leichter schmelzbar und beim Erkalten grobkrystallinisch und zinnoberroth. Die ganze Masse konnte jedoch nicht, auch bei 7stündigem Erhitzen (wobei die Masse ungefähr 25 Mal von der einen Kugel in die andere destillirt wurde) in den krystallinischen Zustand übergeführt werden. Die krystallinische Masse durch Destillation von der amorphen getrennt, gab genau der Formel As_2S_2 entsprechende Zahlen. Im Wasserstoffstrom erhitzt wird das Arsensulfür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollständig zu metallischem Arsen reducirt. Auch die übrigen Sulfide verhalten sich so, doch wird das Trisulfid und besonders das Pentasulfid bei weitem schwerer reducirt. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas ist frei von Arsen. Auch *Natriumsulfarsenat* wird, entgegen der Behauptung von H. Rose (1), unter Bildung von metallischem Arsen reducirt. Eine Angabe von Senarmont (2), dafs sich beim Erhitzen von *Arsentrisulfid* mit zweifach-kohlens. Natron Arsensulfür bilden solle, fand Nilson nicht bestätigt. Beim Erhitzen von kohlens. Natron-Kali mit Arsentrisulfid erhielt Er als Sublimat nur metallisches Arsen, entsprechend H. Rose's (3) Angaben. Durch Behandeln von Arsentrisulfid (4) mit einer kochenden Lösung von kohlens. Natron bildet sich dagegen ganz reines Arsensulfür als schweres, lebhaft rothgelbes krystallinisches Pulver. Die Lösung färbt sich dabei gelb und es entweicht Kohlensäure und

(1) Jahresber. f. 1853, 670. — (2) Jahresber. f. 1851, 316. — (3) Jahresber. f. 1853, 670. — (4) Nilson beschreibt diese Methode als neu. Sie ist aber schon von Senarmont angegeben (Jahresber. f. 1851, 316).
A. M.

ein Gas, das Bleisalz schwarz fällt. Berzelius (1) hatte angegeben, dafs der beim Behandeln von Arsensulfür mit Alkalihydrat hinterbleibende schwarze Rückstand eine Verbindung von der Formel $As_{12}S$ sei, während Kühn (2) denselben als metallisches Arsen ansprach : $3\,As_2S_2 = 2\,As_2S_3 + As_2$. Nilson hat durch zahlreiche Versuche gezeigt, dafs die Ansicht von Kühn die richtige ist. Bei *Einwirkung von Chlor* auf Arsensulfür bildet sich zunächst Chlorarsen und freier Schwefel, bei längerem Einwirken von Chlor ein Gemisch von Chlorarsen und Chlorschwefel. Die von Rose (3) angenommene Verbindung $2\,AsCl_3 + 3\,SCl_2$ existirt nicht.

J. V. Janovsky (4) hat die früher (5) von Ihm dargestellte Verbindung $As_3P_2O_3$ (*Phosphorarsenoxyd*) weiter untersucht. Dieselbe könnte die Constitution



haben und müfste dann einwerthig sein. Eine Verbindung $As_3P_2O_3R'$ konnte jedoch nicht erhalten werden. Durch Einwirkung von Chlor (Brom, Jod) entstand $AsCl_3$, $POCl_3$ resp. AsJ_3, PJ_3. Durch Behandeln des Phosphorarsens PAs mit Chlor, Brom entstand Arsentrichlorid und Phosphortrichlorid, resp. Tribromide. Janovsky versuchte ferner zur Feststellung der Valenz des Arsens ein *Arsenpentachlorid* darzustellen. Alle diesbezüglichen Versuche ergaben jedoch ein negatives Resultat. Die Einwirkung von *Arsenwasserstoff* auf *Phosphorpentachlorid* verläuft nach der Gleichung :



$$PCl_5 + AsH_3 = PCl_3 + 2\,HCl + AsH.$$

Auch Versuche zur *Einführung organischer Radicale in Arsenwasserstoff* hat Janovský angestellt. Im Widerspruch mit den Angaben von Crafts fand Derselbe, dafs bei Einwirkung alkoholischer oder ätherischer Lösungen von Arsenchlorid auf Natriumalkoholat (bei 0°) Arsenäther $As(OC_2H_5)_3$ entsteht.

(1) Lehrb. d. Chemie 5. Aufl., **2**, 268. — (2) In der Jahresber. f. 1858, 181 cit. Abhandlung. — (3) Pogg. Ann. **42**, 517. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1636. — (5) Jahresber. f. 1873, 230.

Ueber die Mittheilung von V. de Luynes (1), über die geschmolzene *Borsäure* und deren Härte, ist schon im Jahresber. f. 1872, 211 berichtet.

A. Robottom (2) hat in Nordamerika, jenseits der Sierra Nevada (140 Meilen nordöstlich von Bakersfield), in dem Bett eines ausgetrockneten Sees eine grofse Menge von *Borax* gefunden. Das Bett ist 15 Meilen lang und 6 Meilen breit und die abgesetzten Salze haben eine Tiefe von 6 bis 8 Fufs. In der Mitte befindet sich Kochsalz und ringsum der Borax und zwar bis zu einer Tiefe von 3 Fufs. Unter dem Borax befindet sich ein Absatz von Natriumsulfat und Tinkal.

Nach C. F. Schultze (3) löst sich *Borax in Glycerin* in sehr grofser Menge. 1 Th. officinelles Glycerin nimmt die gleiche Menge Borax auf. Auch *Weinstein* löst sich neben Borax in Glycerin.

P. Schützenberger und A. Bourgeois (4) haben aus weifsem Gufseisen eine Verbindung dargestellt, die Sie als ein *Hydrat des Kohlenstoffs* betrachten. Grob gepulvertes Gufseisen wurde mit einer genügenden Menge Kupfersulfatlösung übergossen und der Rückstand mit einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorid versetzt. Das abgeschiedene Kupfer löste sich dann sehr schnell und es hinterblieb eine pulverförmige, braunschwarze, wenig voluminöse Masse, welche nach dem Waschen mit Wasser und Salzsäure und Trocknen bei 100° bei der Analyse ergab :

Kohle	64·00
Wasser	26·10
Kieselsäurehaltige Asche	8·10
Unbestimmte Substanzen	1·80.

100 g Gufseisen lieferten im Durchschnitt 7·135 g dieser Verbindung. Dieselbe enthält 1·2 Proc. Graphit und 63·1 Proc. Kohlenstoff in Verbindung. Die Summe 64·3 ist fast die gleiche,

(1) Compt. rend. 81, 80. — (2) Chem. News 32, 286. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 149. — (4) Compt. rend. 80, 911; Bull. soc. chim [2] 23, 387.

wie der durch Verbrennung gefundene Gesammtkohlenstoffgehalt (64·0). Nach Abrechnung der Kieselsäure und der unbestimmten Substanzen würde die Verbindung der Formel $C_{11} . 3 H_2O$ entsprechen. Das Wasser entweicht bei 250° ohne Aufblähen der Substanz. In Salpetersäure ist sie in der Wärme unter Entwickelung nitröser Dämpfe leicht löslich. Die gebildete rothbraune amorphe Substanz ist in Salpetersäure, Alkohol, Alkalien und reinem Wasser löslich, wird aber aus letzterer Lösung durch neutrale Salze gefällt. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$ entsprachen. Auf die Bildung dieser Substanz läfst sich vielleicht eine Methode zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs und des Graphits in Gufseisen gründen.

Ira Remsen und M. S. Southworth (1) haben zwei sorgfältig angestellten Versuchen zufolge gefunden, dafs *Kohlenoxyd* nicht durch Ozon zu Kohlensäure oxydirt wird.

W. N. Hill (2) hat eine ausführliche Abhandlung über die *Darstellung von flüssiger Kohlensäure* im Grofsen und deren Verwendung als Motor veröffentlicht.

Fittbogen und Hässelbarth (3) haben in der Zeit von September 1874 bis dahin 1875 den *Kohlensäuregehalt der Atmosphäre* bestimmt und folgende Resultate erhalten :

10·000 Vol. Luft enthielten Vol. CO_2 :

	Maximum	Minimum	Mittel
Januar	3·65	2·87	3·26
Februar	3·89	2·88	3·22
März	4·17	3·04	3·41
April	3·95	2·70	3·43
Mai	3·67	2·87	3·29
Juni	3·72	2·98	3·31
Juli	3·73	2·88	3·31
August	3·76	3·05	3·40
September	4·14	2·89	3·41

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1414. — (2) Liquid carbonic acid; its preparation and the construction of vessels to contain it by Walter N. Hill U. S. Torpedo Station Newport, Rode Island 1875. — (3) Chem. Centr. 1875, 694; Dingl. pol. J. 218, 582.

10·000 Vol. Luft enthielten Vol. CO_2 :

	Maximum	Minimum	Mittel
October	3·83	2·93	3·34
November	3·80	3·12	3·43
December	3·57	2·95	3·25.

Der Durchschnitt von 357 Einzelbestimmungen ergab 3·34 Volum.

Setschenoff (1) hat eine Untersuchung über die *Absorption der Kohlensäure durch Lösungen von Natriumsalzen* ausgeführt. Er theilt die Salze hinsichtlich ihres Verhaltens zu CO_2 in zwei Gruppen. Die Salze der ersten Gruppe verhalten sich indifferent zu CO_2 (z. B. NaCl), die zweite Gruppe hingegen enthält Salze, welche die CO_2 chemisch binden (z. B. Na_2CO_3). Bei indifferenten Salzen nimmt mit zunehmender Concentration die Lösung des Gases ab und die Absorption erfolgt überhaupt nach dem Dalton'schen Gesetze. Im anderen Falle wächst die absorbirte Menge CO_2 mit zunehmender Concentration der Lösung. Eine Abweichung vom Gesetze Dalton's findet darin statt, daſs diese Gröſse langsamer wächst, als der Druck. Diese Regeln erfahren jedoch mannigfaltige Abänderungen. Die CO_2 wird chemisch gebunden von folgenden Natriumsalzen, die nach abnehmendem Absorptionsvermögen hier aufgeführt sind. Neutrales Natriumcarbonat, neutrales Natriumphosphat, Natriumborat, neutrales Natriumcitrat, neutrales Natriumoxalat. Das letztere Salz bildet einen Uebergang zur anderen Gruppe, indem hier die Lösung der CO_2 von der Concentration der Flüssigkeit fast unabhängig ist. Zum Schluſs veranschaulicht Setschenoff die Absorption der CO_2 in Lösungen verschiedener Concentration durch Curven.

Sidot hatte früher (2) angegeben, daſs reiner *Schwefelkohlenstoff* sich im *Sonnenlicht* unter Bildung eines eigenthümlichen Gases und eines rothen flockigen Körpers zersetze. Bei weiteren Untersuchungen (3) stellte sich heraus, daſs das entwickelte Gas nur Luft war. Den festen Körper bezeichnet

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 694 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1872, 181. — (3) Compt. rend. 81, 32.

Sidot als *Kohlenstoffsulfür* CS. Der Schwefelkohlenstoff wurde in U-förmigen Röhren von 1 m Länge und 0·015 m Durchmesser, deren einer Schenkel geschlossen und deren anderer Schenkel ein capillares Ableitungsrohr trug, etwa zwei Monat lang dem Sonnenlicht ausgesetzt. Der gebildete feste Körper hatte sich fest an die Glaswandung angesetzt. Der Schwefelkohlenstoff wurde filtrirt und destillirt. Er hinterliefs eine reichliche Menge von Schwefel, der durch wenig des gebildeten Körpers bräunlich gefärbt war. Der im Rohr haftende Körper wurde mit Wasser herausgespült und erst mit heifsem, dann mit kaltem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. In einem Strom trockenen Wasserstoffgases oder Luft getrocknet, gab er bei der Analyse auf 1 Aeq. C ein Aeq. S. Der Schwefekohlenstoff zerfällt daher im Licht nach der Gleichung :



$$CS_2 = CS + S.$$

Das Kohlenstoffsulfür ist ein rothes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Terpentinöl, Benzin unlöslich ist. In siedendem Schwefelkohlenstoff oder Aether ist es etwas löslich. Salpetersäure löst es in der Wärme mit rother Farbe, mit der concentrirten Säure entzündet es sich. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht darauf einzuwirken. Kochende concentrirte Kalilauge löst es mit schwarzbrauner Farbe, durch Uebersättigen mit Säuren wird es aber unverändert wieder abgeschieden. Bei etwa 200° zerfällt das Kohlenstoffsulfür in Kohle und Schwefel. Gleichzeitig bildet sich durch Einwirkung von Schwefel auf unverändertes Sulfür etwas Schwefelkohlenstoff. Mit überschüssigem Schwefel erhitzt entsteht Schwefelkohlenstoff nebst einer geringen Menge farbloser Krystalle von noch unbekannter Zusammensetzung. Das spec. Gew. des Kohlenstoffsulfürs ist 1·66.

L. H. Friedburg (1) schlägt als zweckmäfsigste *Reinigung von Schwefelkohlenstoff* Destillation desselben über ein reines farbloses Pflanzenfett, z. B. Palmöl, und nachherige Be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1616.

handlung mit rother rauchender Salpetersäure vor. Beim Zusammenbringen der letzteren Säure mit Schwefelkohlenstoff lösen sich die rothen Dämpfe von Untersalpetersäure in Schwefelkohlenstoff, so dafs beide Flüssigkeitsschichten nahezu gleich gefärbt erscheinen. Giefst man den CS_2 ab und filtrirt, so erhält man eine je nach der Temperatur mehr oder weniger rothbraun gefärbte Flüssigkeit, die an feuchter Luft raucht und sich wochenlang unverändert erhält. Dasselbe Resultat erzielt man durch Behandeln von CS_2 mit rauchender Salpetersäure am Rückflufskühler auf dem Wasserbade. Fügt man in beiden Fällen zu dem Gemisch möglichst kaltes Wasser, so erhält man aufser der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit einen Schwefelkohlenstoff von rosa bis violetter Farbe, der einige Male mit Wasser gewaschen milchig trübe von Wasser erscheint, filtrirt aber eine klare, violett gefärbte Flüssigkeit von sehr grofsem Lichtbrechungsvermögen darstellt, und zwar von gröfserem als das des Schwefelkohlenstoffs ist. Destillirt man aus dem Wasserbade bei 50 bis 60°, so geht der CS_2 über, während das violett färbende Product als fester brauner Körper zurückbleibt. Destillirt man aus kochendem Wasser, so wird violetter CS_2 mit übergerissen. Der abdestillirte CS_2 noch einige Male mit Wasser gewaschen, filtrirt und destillirt, ist chemisch rein. Die Natur der violett färbenden Substanz konnte nicht festgestellt werden. Der violette CS_2 entfärbt sich beim Behandeln mit Thierkohle. Im geschlossenen Glasrohr zersetzt er sich unter Gelbfärbung. Es bildet sich dabei Kohle und schweflige Säure, welch letztere von CS_2 gelöst wird. Der mit Untersalpetersäure gesättigte, von Salpetersäure getrennte CS_2 färbt sich mit Wasser nicht violett. Salpetrige Säure wird von CS_2 absorbirt, indem letzterer die blaugrüne Farbe des Salpetrigsäureanhydrids annimmt. Die Lösungen von N_2O_4 und N_2O_3 in CS_2 lassen sich unverändert destilliren.

S. Kern (1) *reinigt Schwefelkohlenstoff* in der Weise, dafs

(1) Chem. News **32**, 168.

Er ihn so lange mit immer neuen Mengen *Bleinitrat* und etwas metallischem Blei schüttelt, bis das Salz sich nicht mehr schwärzt.

Nach A. Gélis (1) verbindet sich *Schwefelkohlenstoff* nicht allein mit Monosulfüren (zu Sulfocarbonaten), sondern auch mit *Disulfüren*, indem Verbindungen CS_2, M_2S_2 entstehen. Wenn man 300 g Schwefelnatrium mit 40 g Schwefel zusammenbringt und im Wasserbade beides in 15 g Wasser löst, so werden von dem so erhaltenen Zweifach-Schwefelnatrium 95 g Schwefelkohlenstoff gelöst, ohne dafs sich Schwefel ausscheidet. Auch durch Zusammenbringen von Sulfocarbonaten mit Schwefel lassen sich Verbindungen $CS_2M_2S_2$ erhalten. Letztere sind in Alkohol löslicher als die Sulfocarbonate. Verbindungen von Schwefelkohlenstoff mit höher geschwefelten Metallen (Na_2S_3, Na_2S_4 u. s. w.) lassen sich nicht erhalten.

A. Mermet (2) hat ein gut krystallisirtes *Doppelsalz* von *Kalium-* und *Nickelsulfocarbonat* dargestellt. Man setzt zu einer Nickelsalzlösung eine Lösung von Kaliumsulfocarbonat so lange, bis der zuerst entstandene Niederschlag von Nickelsulfocarbonat wieder gelöst ist und verdunstet die Lösung im Vacuum.

Metalle.

R. Böttger (3) bespricht einige bekannte *Reductionserscheinungen* von *Metallsalzlösungen* durch *Phosphor*.

L. Troost und P. Hautefeuille (4) haben die *Wasserstoffaufnahme einiger Metalle* studirt, welche nicht auf einer chemischen Verbindung beider Körper, sondern nur gleichsam auf einer Lösung des Gases in den Metallen beruht. Sie haben in dieser Hinsicht *Nickel*, *Kobalt* und *Eisen* in Form von Barren, dünnen Plättchen und von Pulver untersucht. Ein gegossenes

(1) Compt. rend. 81, 282. — (2) Compt. rend. 81, 344. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 175. — (4) Compt. rend. 80, 788.

Stück Nickel 24 Stunden lang im Wasserstoffstrom bis zur Rothgluth erhitzt und dann in dem Glas langsam erkalten gelassen, hatte $^1/_5$ Volum Wasserstoffgas aufgenommen. Wenigstens wurde so viel Gas bei Rothglühhitze im leeren Raum wieder abgegeben. Eine dünne Nickelschicht, welche durch den galvanischen Strom aus der Lösung von Ammoniumnickelsulfat abgeschieden war, gab im leeren Raum bei 200° das 40 fache seines Volums an Wasserstoff. Das Gas enthielt keine merkliche Menge Stickstoff. Wurde das Metall nach dem Abwaschen in Salzsäure gelöst, so bildeten sich Spuren von Ammoniak. In einem Wasserstoffstrom nahm das ausgeglühte, elektrolytisch abgeschiedene Nickel bei 200° und darauf folgendem langsamem Erkalten das 16 fache Volum Wasserstoffgas auf. Das nämliche Metall, 24 Stunden mit dem negativen Pol eines Voltameters verbunden, absorbirte das 10fache Volum Wasserstoffgas. Pulverförmiges Nickel wurde durch Reduction von Nickeloxydul oder eines Gemisches von Nickeloxydul und Thonerde durch Wasserstoffgas bei 300° erhalten. Das so dargestellte Nickel ist, wie schon Magnus (1) gezeigt, pyrophorisch. Es giebt schon im leeren Raum etwas Wasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur ab; bei Rothglühhitze verliert es alles Gas und dessen Totalvolum beträgt etwa das hundertfache des Metalls. Wird das Nickelpulver dann im Wasserstoffstrom zur dunkelen Rothgluth erhitzt, so nimmt es etwa gerade so viel Wasserstoff wieder auf. Das Metallpulver ist auch nach Austreibung des Gases noch pyrophorisch. Ein gegossenes Stück Kobalt wie bei Nickel angegeben behandelt, nahm $^1/_{10}$ Volum Wasserstoffgas auf. Elektrolytisch aus einer Lösung von Ammoniumkobaltsulfat abgeschieden, gab Kobalt im leeren Raum bei 200° das 35fache Volum Wasserstoffgas. Im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt nahm dieses Metall wieder das 24fache Volum Gas auf, als negativer Pol am Voltameter dagegen nur das 7fache Volum. Das pulverförmige Kobalt verhält sich wie das pulverförmige

(1) Ann. chim. phys. [2] **30**, 103.

Nickel, nur verliert es das absorbirte Gas noch leichter. Früher schon haben Troost und Hautefeuille (1) gezeigt, dafs weiches Eisen bei 800° 1/6 seines Volums Wasserstoffgas aufzunehmen vermag. Gufseisen absorbirt unter den nämlichen Umständen mehr als die Hälfte seines Volums (1 kg Gufseisen 88 cbcm Gas), Stahl absorbirt desto mehr Wasserstoffgas, je mehr Kohle er enthält. Elektrolytisch abgeschiedenes Eisen (aus Ammoniumeisenchlorür) nimmt nach Cailletet das 260fache Volum Wasserstoff auf. Pyrophorisches Eisen, durch Reduction von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhalten, verhält sich wie pyrophorisches Nickel oder Kobalt. Es zersetzt das Wasser schon in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen auf 100°.

J. B. Davies (2) hebt hervor, dafs viele *Metalllösungen* vollständiger durch *Zink* ausgefällt werden, wenn sie *ammoniakalisch*, als wenn sie sauer sind.

A. Ditte (3) bespricht *die Zersetzung* von *Quecksilbersulfat, Wismuthnitrat, Antimontrichlorid* und *Kalium-Calciumsulfat* durch *Wasser*. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

F. Guthrie (4) hat gefunden, dafs viele concentrirte *Salzlösungen*, wenn sie bis zum völligen Erstarren abgekühlt werden und das vorher sich Ausscheidende entfernt wird, *Hydrate von constanter Zusammensetzung* bilden :

Salz	Erstarrungstemperatur	Molekularformel
Chlornatrium	—23°	$NaCl + 10 H_2O$ (5)
Chlorammonium	—15°	$NH_4Cl + 12 H_2O$
Zinksulfat	— 7°	$ZnSO_4 + 20 H_2O$
Magnesiumsulfat	— 6°	$MgSO_4 + 24 H_2O$
Salpeter	— 2·7°	$KNO_3 + 44 H_2O$
Kupfersulfat	— 2°	$CuSO_4 + 44 H_2O$
Natriumsulfat	— 0·7°	$Na_2SO_4 + 166 H_2O$
Kaliumchlorat	— 0·5°	$KClO_3 + 222 H_2O$
Kaliumdichromat	— 1·0°	$K_2Cr_2O_7 + 292 H_2O$.

Guthrie nennt diese Hydrate „Kryohydrate".

(1) Jahresber. f. 1873, 996. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 311. — (3) Monit. scientif. [3] 5, 71. — (4) Chem. Soc. J. [2] 13, 338; vgl. auch diesen Bericht unter allgemeine und physikalische Chemie. — (5) Die Analyse stimmte besser auf $NaCl + 10^1/_2\, H_2O$.

D. Mendelejeff (1) bemerkt zu der Abhandlung von Guthrie, dafs Er schon 1868 das Hydrat $NaCl + 10H_2O$ entdeckt und darüber in der russ. chem. Gesellschaft am 5. December 1868 berichtet habe.

Nach E. Pollaci (2) ist die Existenz *alkalischer Sulfüre in Mineralwässern* im Allgemeinen nicht einer Reduction von Sulfaten durch organische Substanzen zuzuschreiben, sondern in den meisten Fällen der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbonate und Silicate. Namentlich würde aus Polycarbonat gelöstes *Calciumcarbonat* leicht in Sulfür verwandelt. Anderseits würde aber bei vorherrschender Kohlensäure das Sulfür in Carbonat übergeführt. Hierbei verbindet sich ein Theil des abgeschiedenen Schwefels mit den Monosulfüren und die Polysulfüre werden theilweise zu Hyposulfiten oxydirt. Diese verschiedenen Wirkungen lassen den Sulfürgehalt der Mineralwasser niemals eine gewisse Grenze überschreiten. Bei silicathaltigen Schwefelwässern werde die Trübung nicht allein durch Schwefel, sondern auch durch sich abscheidende Kieselsäure bewirkt, so z. B. in den Wässern von Bagnère, Uriage und Codeac in den Pyrenäen.

Nach G. Reichel (3) geben alle *die Schwefelmetalle*, welche beim Erhitzen in einem geschlossenen Raum Schwefel verlieren, dieselbe Quantität Schwefel auch beim Glühen in Kohlenoxydgas ab. Eine weitere Reduction tritt nur bei *Schwefelsilber* ein, welches unter Bildung von Kohlenoxysulfid zu metallischem Silber reducirt wird.

G. Pellagri (4) hat Versuche zur Darstellung von *reinem, namentlich von Kaliumjodat freiem Jodkalium* angestellt. Kaliumjodat wird in verdünnter Lösung bereits durch Schütteln mit Eisenfeilen oder Zinkpulver (nicht durch Kupfer oder Zinn) reducirt, während sich die Metalle direct oxydiren. Schütteln mit Eisenfeilen in der Wärme bewirkt vollständige Reduction,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 540. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 440 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1875, 7. — (3) J. pr. Chem. [2] 12, 82. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1357 (Corresp.).

ohne dafs Eisen gelöst oder Jod in den Niederschlag übergeführt wird. Ist die Lösung zu concentrirt und hat sich eine gröfsere Menge von Eisenoxyd gebildet, so kann letzteres oxydirend auf das Jodkalium wirken. Stärker oxydirend und schon in der Kälte, wirken Mangan- und Bleisuperoxyd. Führt man in eine concentrirte Jodatlösung neben einer Eisenplatte zugleich eine Kupferplatte ein und verbindet beide aufserhalb der Flüssigkeit durch einen Draht zu einem galvanischen Element, so tritt schon in der Kälte vollständige Reduction ein. Es wird in diesem Falle nur das Eisen oxydirt und wegen der kleinen Oberfläche ist die Reduction erst in einigen Tagen vollendet. Eine Verunreinigung oder ein Jodverlust tritt nicht ein. Zinkpulver wirkt anfangs energischer als Eisenfeile; eine vollständige Reduction tritt aber erst durch eine Zinkkupferkette ein. *Kaliumbromat* wird durch die Eisenkupferkette vollständig zu Bromür reducirt, *Kaliumchlorat* dagegen nur äufserst langsam und unvollständig zu Chlorür. Durch Schütteln mit Eisenfeilen in der Wärme tritt aber schnell Reduction ein. Wird Jod in einer Suspension von Eisenfeilen in Kalilauge gelöst, so wird die Bildung von Jodat nicht verhindert.

A. Ditte (1) hat die Löslichkeit des *Natriumnitrats* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Seine Bestimmungen weichen wesentlich von den früher von Marx ausgeführten ab. Er fand :

100 Theile Wasser lösen bei

0°	66·69	Natriumnitrat.
2	70·97	„
4	71·04	„
8	75·65	„
10	76·81	„
13	79·00	„
15	80·60	„
18	83·62	„
21	85·73	„
26	90·33	„

(1) Compt. rend. 80, 1164.

100 Theile Wasser lösen bei

29°	92·93	Natriumnitrat.
36	99·39	„
51	113·63	„
68	125·07	„

Von 0° an bis —15·7° ist die Löslichkeit constant. Bis zu dieser Temperatur wird auch bei einer bei 0° gesättigten Lösung weder durch einen Krystall von Natriumnitrat, noch durch ein Stückchen Eis etwas ausgeschieden. Bei —15·7° jedoch bilden sich Krystalle und es erstarrt das Ganze allmählich zu einer festen Masse. Vorsichtig bis —17° abgekühlt bleibt die Lösung flüssig, bringt man aber dann einen Krystall hinzu, so erstarrt alles zu einer Krystallmasse, die bei —15·7° schmilzt. Die Form der so ausgeschiedenen Krystalle ist wesentlich von dem des gewöhnlichen Natriumnitrats verschieden. Danach hält es Ditte für wahrscheinlich, dafs eine bei 0° gesättigte Lösung dieses Salzes nicht eine eigentliche Lösung ist, sondern eine chemische Verbindung von Salz und Wasser in geschmolzenem Zustande repräsentirt. Der Schmelzpunkt derselben würde dann —15·7° sein. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wäre $NaNO_3 + 7H_2O$.

Maumené (1) bemerkt hierzu, dafs Er schon früher (2) Löslichkeitsbestimmungen des Natriumnitrats ausgeführt habe, welche wenig von denen Ditte's abwichen.

S. Cabot (3) glaubt durch einen Versuch bewiesen zu haben, dafs durch Einwirkung von Wasserdampf und Luft auf erhitztes *Kochsalz* Zersetzung nach der Gleichung:



$$H_2O + 2NaCl = 2HCl + Na_2O.$$

eingetreten sei.

F. Hammerbacher (4) hat im Stafsfurter *Carnallit* neben *Rubidium* und *Cäsium* auch *Thallium* (spectroskopisch) nachgewiesen. Im *Sylvin* war Cäsium und Rubidium aber kein

(1) Compt. rend. 81, 107. — (2) Jahresber. f. 1864, 184. — (3) Am. Chemist 5, 443. — (4) Ann. Chem. 176, 82.

Thallium, im Polyhalit und Kainit auch kein Cäsium und Rubidium enthalten.

R. Godeffroy (1) hat gefunden, dafs der durch Vermischen einer *Cäsiumsalzlösung* mit *Antimonchlorid* entstehende Niederschlag nicht, wie Er früher angegeben, die Zusammensetzung $SbCl_3$, CsCl, sondern $SbCl_3 . 6 CsCl$ besitzt. Ebenso wie Antimonchlorid geben auch die Chloride einer grofsen Anzahl von Metallen mit Chlorcäsium krystallinische Niederschläge, welche alle in conc. Salzsäure schwer löslich sind. Es wurden dargestellt :

Eisencäsiumchlorid	$Fe_2Cl_6 . 6 CsCl$
Wismuthcäsiumchlorid	$BiCl_3 . 6 CsCl$
Zinkcäsiumchlorid	$ZnCl_2 . 2 CsCl$
Cadmiumcäsiumchlorid	$CdCl_2 . 2 CsCl$
Quecksilbercäsiumchlorid	$HgCl_2 . 2 CsCl$
Kupfercäsiumchlorid	$CuCl_2 . 2 CsCl$
Mangancäsiumchlorid	$MnCl_2 . 2 CsCl$
Nickelcäsiumchlorid	$NiCl_2 . 2 CsCl$.

Alle diese Niederschläge entstehen aber nur dann, wenn man die Chloride der entsprechenden Metalle in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung mit einer Lösung von Chlorcäsium in conc. Salzsäure versetzt. In verdünnter Salzsäure und in Wasser sind die Doppelsalze aufserordentlich leicht löslich, krystallisiren aber beim Eindampfen der Lösung wieder heraus. Auf Veranlassung von Godeffroy hat F. L. Zwick das Verhalten der übrigen Alkalimetalle und des Ammoniums in dieser Richtung untersucht und gefunden, dafs nur das *Chlorrubidium* mit einigen Chloriden der besprochenen Metalle Niederschläge giebt. Durch Eindampfen der gemischten Lösungen von Rubidiumchlorid mit diesen Chloriden erhielt Godeffroy schön krystallisirende Rubidiumdoppelsalze, die denen (vorhin aufgezählten) des Cäsiums vollkommen analog zusammengesetzt sind.

L. Smith (2) gelang es nicht, *metallisches Cäsium* zu erhalten. Er hat über ein Pfund Cäsiumalaun dargestellt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 9; Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 85. — (2) Am. Chemist 6, 106.

A. Hilger (1) fand in fast allen Gliedern des unteren und oberen *Muschelkalkes* der Umgebung von Würzburg *Lithium*. Auch in einer Thallöfsablagerung wurde dasselbe nachgewiesen.

H. Lescoeur (2) hat ein *saures Lithiumsulfat* durch Lösen des neutralen Salzes in Schwefelsäurehydrat (Nordhäuser Schwefelsäure, aus welcher das Anhydrid abdestillirt worden war) dargestellt. Es bildet zerfliefsliche Krystalle, die bei 120° schmelzen. ($LiHSO_4$ ber. 52·88 Proc., H_2SO_4 ber. 47·12 Proc. gef. 51·87 $LiHSO_4$ und 46·85 H_2SO_4.)

Nach L. Bondonneau (3) bildet sich bei Einwirkung von Kohlensäure auf Kalk und Wasser zuerst ein gelatinöses *Hydrat von kohlens. Kalk*.

Lunge (4) giebt eine Uebersicht über die verschiedenen Ansichten betreffs der *Constitution des Chlorkalks*.

Ch. T. Kingzett (5) erhielt beim Abkühlen eines wässerigen filtrirten Auszuges von *Chlorkalk* durch eine Kältemischung eine feste Masse, die, als Er sie auf einem Filter aufthauen liefs, lange federförmige Krystalle hinterliefs. Die Untersuchung ergab die Zusammensetzung $CaCl_2O_2 . 4 H_2O$ (gef. 18·542 g Ca und 30·205 g Cl ber. 18·604 g Ca und 32·02 g Cl). Ebenso wurden beim Verdunsten einer wässerigen Chlorkalklösung über Schwefelsäure im Vacuum Krystalle erhalten, die annähernd die Zusammensetzung des *Calciumhypochlorits* besafsen.

F. Kopfer (6) hat die *Einwirkung von Mineralsäuren auf Chlorkalk*, studirt. Göpner (7) hatte behauptet, dafs bei der Destillation des Chlorkalks, auch mit zur Zersetzung unzureichenden Mengen Säuren, stets Chlor und nie unterchlorige Säure, wie man seit Gay-Lussac's Untersuchungen in dieser Richtung angenommmen, auftrete. Schorlemmer (8) hatte dem gegen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 835. — (2) Bull. soc. chim. [2] **24**, 516. — (3) Bull. soc. chim. [2] **23**, 100. — (4) Am. Chemist **5**, 454. — (5) Chem. Soc. J. [2] **13**, 404; Monit. scientif. [3] **5**, 961; Chem, News **31**, 268 und **32**, 22. — (6) Ann. Chem. **177**, 314; Chem. Soc. J. [2] **13**, 713. — (7) Jahresber. f. 1873, 249 und f. 1874, 244. — (8) Jahresber. f. 1873, 250 und f. 1874, 245.

über die Ansicht Gay-Lussac's aufrecht erhalten und wiederholt bei der Destillation von Chlorkalk mit Salpetersäure eine farblose Lösung von unterchloriger Säure erhalten. Kopfer hat nun die Menge der so gebildeten unterchlorigen Säure quantitativ bestimmt. Selbst dargestellter, völlig trockener Chlorkalk wurde analysirt, dann eine bestimmte Menge mit Wasser ausgezogen und ein gemessener Theil des Filtrats mit $^1/_5$ Normalsäure destillirt. Als Säure wurde Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure angewandt. Im Destillat wurde die gebildete unterchlorige Säure durch Jodkalium und unterschwefligs. Natron und das Gesammtchlor nach Reduction mit Natriumarsenit durch Silbernitrat bestimmt. Bezogen auf die theoretische, im Chlorkalk enthaltene Menge von unterchloriger Säure wurde dann im Destillat erhalten:

	Cl_2O	Gefunden								
A.	100	80·63	86·82	88·95	88·45	89·97	89·49	91·32	86·23	88·04
B.	100	80·08	80·47	—	—	—	—	—	—	—
C.	100	74·50	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei A. war Salpetersäure, bei B. Salzsäure, bei C. Schwefelsäure angewandt. Der Procentgehalt der überdestillirten unterchlorigen Säure an Chlor ergab sich zu:

		Gefunden			
	Berechnet	A. I.	A. II.	B. I.	B. II.
Cl	81·59	80·66	83·11	84·68	85·4.

Bei Anwendung von Salpetersäure überschreiten also die Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen kaum die Beobachtungsfehler, so daſs das Destillat also fast chemisch reine unterchlorige Säure enthielt. Mit Silbernitrat blieb das Destillat vollständig wasserhell, was nicht der Fall hätte sein können, wenn es neben unterchloriger Säure auch freies Chlor enthalten hätte. Bei den Versuchen mit Salzsäure weichen die gefundenen Zahlen jedoch von den berechneten beträchtlich ab und die qualitative Prüfung mit Silbernitrat gab eine deutliche Trübung. Was die Abweichung der gefundenen von den berechneten Mengen unterchloriger Säure bei der Destillation betrifft, so ist der wesentliche Grund derselben die

Thatsache, daſs während der Destillation trotz aller Vorsichtsmaſsregeln unterchlorige Säure verloren geht, indem die zuerst übergehenden verhältniſsmäſsig concentrirten Theile theilweise in Chlor und Sauerstoff zerfallen. Bei Versuchen mit genau der nöthigen Menge von Säure, um den vorhandenen Aetzkalk zu neutralisiren und das hypothetische Hypochlorit zu zersetzen, wurden folgende Zahlen erhalten :

Berechnete Menge von Cl_2O	Gefundene Menge von Cl_2O			
100	91·02	91·98	92·16	92·57

Noch niederere Zahlen ergab mit Säure angeriebener und dann der Destillation unterworfener Chlorkalk. Es wurden 70·17, 85·00 und 71·84 Proc. der berechneten Menge Cl_2O erhalten. — Aus diesen Versuchen folgt mit gröſster Wahrscheinlichkeit, daſs der Chlorkalk Calciumhypochlorit neben Chlorcalcium oder eine Verbindung $Ca{}^{OCl}_{Cl}$ enthält. Daſs durch Säuren zuerst Chlor frei werde und dies dann aus $CaOCl_2$ unterchlorige Säure bilde :



$$CaOCl_2 + Cl_2 = CaCl_2 + Cl_2O$$

hält Kopfer ebenfalls für unwahrscheinlich.

W. Wolters (1) hat einige Bemerkungen zu dieser Abhandlung veröffentlicht, in welchen Er Destillationen des Chlorkalks mit Säuren jede Beweiskraft bezüglich der Constitution des Chlorkalks abspricht.

C. Opl (2) hat eine Abhandlung über die *Constitution des Chlorkalks* und die Zersetzung desselben veröffentlicht. Opl hebt hervor, daſs der Chlorkalk stets Wasser enthält; entzieht man dem Chlorkalk letzteres, so wächst der Gehalt an Kalk. Es wird also J. Kolb's Annahme, daſs zur Constitution des Bleichpulvers auſser der Verbindung $CaOCl_2$ noch Kalkhydrat und Wasser zu rechnen ist, theilweise bestätigt. Mischt man Chlorkalk mit trockenem Chlorcalcium, so tritt alsbald Chlor-

(1) Ann. Chem. **179**, 246. — (2) Chem. Centr. 1875, 328 u. 346; Dingl. pol. J. **215**, 232 u. 325; Monit. scientif. [3] **5**, 511.

entwicklung ein. Eine concentrirte Chlorcalciumlösung, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisirt, entwickelt mit Chlorkalk kein Chlorgas; bei einer stärkeren, die beim Erkalten krystallisirte, war schon der Geruch nach freiem Chlor bemerkbar. Nimmt man fertigen Chlorkalk aus der Kammer, so tritt beim Aufbewahren in hölzernen Kisten oder in geschlossenen Glasgefäfsen von selbst Temperaturerhöhung ein. Der Grund hiervon liegt wahrscheinlich in einer wechselnden Zusammensetzung des Chlorkalks in verschiedenen Schichten. Es ist deshalb nach dem Herausnehmen des Chlorkalks aus den Kammern nöthig, denselben gut zu mischen und in flachen hölzernen Kisten mit Deckeln unter öfterem Umschaufeln so lange stehen zu lassen, bis er auf die Lufttemperatur oder wenigstens 21° abgekühlt ist, bevor er in Fässer verpackt wird. So behandelt tritt niemals Selbstzersetzung des Chlorkalks ein (vgl. diesen Bericht unter technischer Chemie).

Stahlschmidt (1) glaubt auf Grund vielfacher Versuche annehmen zu müssen, dafs der *Chlorkalk* sich nach folgender Gleichung bilde :



$$3\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = 2\,CaHClO_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Chlorkalk wäre also dann ein Kalkhydrat, in dem ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Mit Wasser zerfällt die Verbindung nach der Gleichung :



$$2\,CaHClO_2 = CaH_2O_2 + CaCl_2O_2.$$

Zur Darstellung von *Schwefelstrontium* vermischt S. Kern (2) concentrirte Lösungen von Chlorstrontium und Natriumhyposulfit und fügt Alkohol oder besser Holzgeist hinzu. Der entstandene Niederschlag von Strontiumhyposulfit wird ausgewaschen, getrocknet und erhitzt. Er zerfällt dann nach der Gleichung :



$$2\,SrS_2O_3 = SrS + SrSO_4 + S + SO_2.$$

Durch Ausziehen mit Wasser und Eindampfen des Filtrats im Wasserbade erhält man das Schwefelstrontium rein.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 869. — (2) Chem. News 32, 187.

H. Schwarz (1) hat in dem Gichtstaub der Hochöfen und Staubkammern in Oberschlesien *Baryum* nachgewiesen.

Zur Darstellung von *metallischem Baryum* erhitzt S. Kern (2) Baryumoxyd mit Natrium, zieht mit Quecksilber aus und destillirt das Amalgam. Es hinterbleibt dann reines Baryum. Zweckmäfsiger ist es, Jodbaryum mit Natrium zu erhitzen. Die Reaction geht unter starker Licht- und Wärmeentwicklung vor sich.

Nach K. Kraut (3) hat der *phosphorigs. Baryt* die Zusammensetzung BaO_2PHO und nicht $Ba_2O_4P_2H_4O_8$ (= $2BaO_2PHO + H_2O$). Das Salz enthält sehr leicht etwas phosphorsauren Baryt und hieraus erklärt sich die Annahme der bislang üblichen Formel. (Vgl. diesen Ber. unter analyt. Chemie.)

E. Duvillier (4) hat gefunden, dafs ebenso wie chroms. Baryt und chroms. Blei, so auch die *Phosphate* und *Arseniate* von *Baryum* und *Blei* durch Salpetersäure zersetzt werden, indem sich freie Phosphor- oder Arsensäure und die entsprechenden Nitrate bilden. Die Zersetzung ist vollständig, wenn die Salpetersäure so concentrirt ist, dafs die entstehenden Nitrate darin unlöslich sind.

Th. Graside (5) hat beobachtet, dafs sich beim Erhitzen einer Lösung von 14 Th. *Baryumsulfat* in 100 Th. conc. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1·843) auf 100° eine reichliche Menge von nadelförmigen Krystallen ausscheiden. Bei 160 bis 180° verschwanden diese und es begannen sich prismatische Krystalle auszuscheiden, deren Menge desto gröfser wurde, je mehr sich die Temperatur dem Siedepunkt der Säure näherte. Bei letzterer Temperatur enthielt die Säure in 10 Th. noch 8·5 bis 9 Th. Baryumsulfat gelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit wurde alles wieder gelöst. Die bei 100° ausgeschiedenen Nadeln waren dagegen in der kalten Säure nicht löslich. *Strontiumsulfat* löste sich im Verhältnifs von 14 Th. zu 100 Th. in conc. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1·843) bei 70°, bei höherer Temperatur

(1) Dingl. pol. J. **218**, 219. — (2) Chem. News **31**, 244. — (3) Ann. Chem. **177**, 274. — (4) Compt. rend. **81**, 1251. — (5) Chem. News **31**, 245.

schieden sich tafelförmige rhombische Krystalle aus, die bei noch höherer Temperatur kubischen und octaëdrischen Krystallen Platz machten. 8·25 Th. wasserfreies *Calciumsulfat* zu 100 Th. conc. Schwefelsäure gesetzt gingen bei 15° in nadelförmige Krystalle über, bei 70° trat vollständige Lösung ein, etwas über 100° schieden sich Krystalle aus, diese verschwanden wieder bei 160 bis 180° und entstanden gegen 200° wieder. *Bleisulfat* ist in kochender conc. Schwefelsäure im Verhältniſs von 1·5 : 100 Th. löslich. Beim Erkalten scheiden sich nur wenig Krystalle aus und 1·15 Th. bleiben gelöst.

Jodbaryum stellt S. Kern (1) durch Einwirkung von Jod auf eine erhitzte wässerige Lösung von Baryumhydroxyd und darauffolgendes Einleiten von Schwefelwasserstoff dar. Es entsteht zuerst Jodbaryum und jods. Baryt und letzterer wird dann durch den Schwefelwasserstoff zu Jodbaryum reducirt. Man filtrirt und verdampft zur Trockne.

G. Krause (2) hat die *Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums* beim Erhitzen für sich und gemengt mit anderen Chloriden von neuem untersucht. Er bestätigt im Wesentlichen die früheren Angaben.

C. G. Wittstein (3) macht darauf aufmerksam, daſs kohlens. Magnesia von bors. Alkalien in der Kälte gelöst wird, sich aus dieser Lösung in der Hitze abscheidet und in der Kälte wieder verschwindet.

Nach A. Millot und Maquenne (4) erhält man beim Kochen einer Lösung von 1 Aeq. *neutralen phosphors. Ammoniaks* und 1 Aeq. *schwefels. Magnesia* kubische Krystalle von der Zusammensetzung : PO_4MgNH_4, H_2O. Von gewöhnlicher phosphors. Ammoniakmagnesia unterscheidet sich das Salz dadurch, daſs es in Wasser oder einer Lösung von citronens. Ammoniak unlöslich ist. Bei 100° getrocknet erleidet es keine Veränderung.

(1) Chem. News **31**, 244. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 457. — (3) Arch. Pharm. [3] **6**, 40. — (4) Bull. soc. chim. [2] **23**, 238.

G. Reichel (1) hat eine ausführliche Untersuchung über die *Schwefelverbindungen des Magnesiums* und *Aluminiums* mitgetheilt, welche gröfstentheils ältere Versuche bestätigt. Die Sulfide der beiden Metalle lassen sich entweder durch directe Vereinigung von Metall und Schwefel bei höherer Temperatur, oder aus den Oxyden darstellen. Thonerde und Magnesia verwandeln sich beim Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf in die Sulfide. Wirkt auf Magnesia neben Schwefelkohlenstoff Kohlensäure ein, so entsteht das *Oxysulfid*, MgO, MgS, ein Verhalten, welches beim Aluminium nicht beobachtet wurde. Magnesiumoxyd läfst sich auch durch Glühen in Schwefelwasserstoff in Magnesiumsulfid verwandeln, doch geht diese Umwandlung langsam vor sich. Durch Schmelzen der Oxyde mit Schwefel kann kein Sulfid erhalten werden, beim Aluminium ist auch die gleichzeitige Einwirkung eines Reductionsmittels nutzlos, während das Magnesiumoxyd mit Kohle und Schwefel geglüht, oder in Wasserstoffgas und Schwefeldampf erhitzt Magnesiumsulfid liefert. Das *Schwefelaluminium* besitzt eine hellgelbe Farbe, ist schwer schmelzbar und bildet dann eine harte krystallinische Masse. Gewöhnlich erhält man es als zusammengebackenes gelbes Pulver. An feuchter Luft und mit Wasser zersetzt sich das Schwefelaluminium sofort nach der Gleichung :

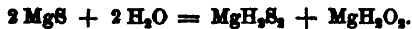


$$Al_2S_3 + 6\,H_2O = 3\,H_2S + Al_2H_6O_6.$$

Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt es zu Aluminiumoxyd und schwefliger Säure. Die Farbe der Schwefelmagnesiums ist je nach seiner Darstellung heller oder dunkler. Das aus Metall und Schwefel erhaltene Magnesiumsulfid besitzt eine gelbgraue schmutzige Farbe, das aus Oxyd dargestellte ist dagegen hellfleischroth. Das Schwefelmagnesium ist bei gewöhnlichen Hitzegraden ganz unschmelzbar, es sintert nicht einmal, sondern besitzt lockere, ganz amorphe Beschaffenheit. Analog dem Schwefelaluminium verwandelt sich das Schwefelmagnesium beim Glühen an der Luft in Magnesiumoxyd. Mit Wasser zerfällt das Schwefel-

(1) J. pr. Chem. [2] 12, 55.

magnesium in sich lösendes Hydrosulfid und Magnesiumhydroxyd, nach der Gleichung :



$$2\,MgS + 2\,H_2O = MgH_2S_2 + MgH_2O_2.$$

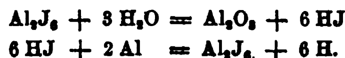
Das Magnesium vermag sich mit mehr als einem Atom Schwefel zu vereinigen und dieses Product ist mit dunkelgelber Farbe in Wasser löslich. Eine solche Lösung wird z. B. beim Erwärmen von Schwefelmagnesium und Schwefel mit Wasser erhalten. Das in Lösung befindliche Polysulfid hatte bei verschiedenen Versuchen verschiedene Zusammensetzung, MgS_5, MgS_4, MgS_3. Das Aluminium bildet kein Polysulfid. Sowohl das Aluminium- wie das Magnesiumsulfid scheinen sich in höherer Temperatur durch Eisen und durch Kupfer reduciren zu lassen, doch mufs es dahingestellt bleiben, ob sich die Versuche technisch verwerthen lassen. Durch Glühen im Wasserstoffstrom oder in Kohlenoxydgas wird das Schwefelmagnesium nicht verändert. Enthält es mehr Schwefel als der Formel MgS entspricht, so wird der Ueberschufs des Schwefels durch Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlenoxysulfid weggenommen.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben nachgewiesen, dafs *Aluminium* in Berührung *mit einigen Metallen* bei 100⁰ *das Wasser zu zersetzen vermag*. Ein Aluminiumblech wurde in eine angesäuerte Kupfervitriollösung, ein anderes in eine Platinchloridlösung eingetaucht und die Bleche so an den benetzten Theilen mit Kupfer resp. Platin überzogen. 43 g Kupfer hatten sich auf 6 g eines Aluminiumblechs von 126 cm Länge und 5 cm Breite abgesetzt und ebenso 0·2214 g Platin auf die gleiche Menge Aluminium. Diese Bleche wurden dann vollständig abgespült, in mit Wasser gefüllte Flaschen gebracht und das Ganze erst bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann bis 100⁰ erwärmt. Es wurde so entwickelt :

(1) Instit. 1875, 415.

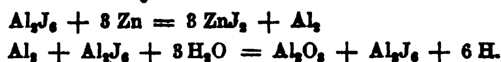
Temperatur	Zeit in Stunden	Al u. Cu H in ccm	Al u. Pt H in ccm
12°	22	2·5	4
100°	6	375	484
—	—	92	114
—	—	55	78
—	—	33	45.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben ferner gezeigt, daſs *Aluminium* mit etwas *Jod*, *Jodwasserstoffsäure* oder *Aluminiumjodid* zusammengebracht das *Wasser lebhaft zersetzt*. Bei Anwendung von Jod erfolgt die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei JH und Al_2J_6 bei 100°. Die Reaction erfolgt nach Ihnen gemäſs den Gleichungen :



$$Al_2J_6 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + 6\,HJ$$
$$6\,HJ + 2\,Al = Al_2J_6 + 6\,H.$$

Ebenso zersetzt Zink bei Gegenwart von Aluminiumjodid das Wasser :



$$Al_2J_6 + 3\,Zn = 3\,ZnJ_2 + Al_2$$
$$Al_2 + Al_2J_6 + 3\,H_2O = Al_2O_3 + Al_2J_6 + 6\,H.$$

Auch umgekehrt zersetzt Aluminium bei Gegenwart von Jodzink das Wasser. Eisen an Stelle von Zink verhält sich ähnlich.

Hillebrand und Norton (2) ist es gelungen, *Cer, Lanthan und Didym in groſsen Metallkugeln* (im Ganzen Mengen bis zu 50 g) nach der früher von Bunsen beschriebenen elektrolytischen Methode abzuscheiden. Das *Cermetall* hat Farbe und Glanz des Eisens und ist sehr politurfähig; in trockener Luft erhält sich der Glanz ziemlich lange, an feuchter läuft es sehr bald ähnlich wie erhitzter Stahl gelb, blau und grau an; das durch Umschmelzen erhaltene Metall besitzt die Härte des Kalkspaths und ist im hohen Grade ductil; es läſst sich zu Platten aushämmern, zu Blech walzen und in der Wärme zu Draht pressen. Der Draht ist so biegsam, daſs er sich, ohne zu zerbrechen, aufwickeln und zu feinen Oehren umbiegen läſst. Es

(1) Chem. Soc. J. [2] **13**, 822. — (2) Pogg. Ann. **155**, 633 und **156**, 466.

hat etwa die Härte des chemisch reinen Silbers. Das spec. Gew. des elektrolytisch erhaltenen Metalls ist 6·628, das des unter Kochsalz und Chlorkalium umgeschmolzenen 6·728. Der Schmelzpunkt des Cers liegt in der starken Rothglühhitze und ist niedriger als der des Silbers, aber erheblich höher als der des Antimons. Die Entzündungstemperatur des Cers in Luft und Sauerstoff ist viel niedriger als die des Magnesiums. Es genügt, dasselbe mit einer Nadel zu ritzen oder einen Cerdraht mit dem Messer zu schaben, um die abspringenden Metallspäne zu entflammen und als glänzende Funken emporsprühen zu lassen. Auch an einem Flintenstein kann man mit dem Metall, besonders wenn es etwas Platin enthält, Funken schlagen. An der Flamme entzündet sich Cerdraht und verbrennt mit noch intensiverem Glanze als Magnesiumdraht. Das Metall auf einem Schiffchen von Kohle erhitzt, verbrennt in Chlorgas mit ausgezeichnetem Glanze, in Bromdampf schwieriger und weniger lebhaft und in Joddampf ohne bemerkbare Feuererscheinung, in Schwefeldampf, Phosphordampf und Cyangas treten selbst bei starkem Erhitzen keine Feuererscheinungen ein. Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur von Cer nur langsam unter Bildung von Ceroxydulhydrat zersetzt; kalte conc. Schwefelsäure und kalte rothe rauchende Salpetersäure greifen es gar nicht an, verdünnte, sowie Chlorwasserstoffsäure lösen es, die letztere unter stürmischer Entwickelung von Wasserstoff zu Oxydulsalz auf. Phosphors. Salze werden dadurch zu Phosphormetallen und schwefels. zu Schwefelmetall reducirt. Das *Lanthanmetall* ist in seinem allgemeinen chemischen Verhalten dem Cer sehr nahe, nur wird es auch von conc. Salpetersäure leicht angegriffen. Es ist an der Luft weniger beständig und läuft selbst in trockener Luft sehr bald stahlblau an, seine Härte ist nur um weniges gröfser als die des Cers und liegt zwischen der des Kalkspathes und Flufsspathes; an Ductilität steht es dem Cer nach und läfst sich in Temperaturen, die zwischen 20° und seinem Schmelzpunkt liegen, nicht zu Draht pressen, kann aber zu ziemlich dünnen Blechen ausgehämmert werden. Das spec. Gew. des elektrolytisch abgesetzten Metalles war 6·163, das des umge-

schmolzenen 6·049. Sein Schmelzpunkt scheint von dem des Cers nicht sehr verschieden zu sein. Die Entzündungstemperatur in Luft und Sauerstoff liegt viel höher, als die des Cers. Das *Didymmetall* reiht sich dem Lanthan näher, als dem Cer an. Die Farbe ist weifs und zeigt einen unverkennbaren Stich in das Gelbliche, jedoch viel weniger als Wismuth. Von polirten Flächen des Didymmetalls reflectirtes Licht zeigt die Absorptionsstreifen, welche das Didymoxydul unter denselben Umständen erkennen läfst, nicht. Umgeschmolzene Stücke ergaben das spec. Gew. 6·544. In der thermoelektrischen Spannungsreihe nehmen die Ceritmetalle innerhalb Temperaturdifferenzen von 0° C. bis etwa 200° folgende Stellung ein: Eisen, Lanthan, Cer, Didym, Magnesium. Mit reinem Wasser als Erregungsflüssigkeit reihen sie sich nach folgender Ordnung in die Spannungsreihe ein: Zink, Cer, Lanthan, Didym, Magnesium; sie sind also elektropositiver als Zink, aber elektronegativer als Magnesium.

E. Phillips (1) bespricht *das Atomgewicht der Ceritmetalle*, ohne etwas wesentlich Neues mitzutheilen.

H. Bührig (2) hat eine *Untersuchung über das Cer mitgetheilt.* Zur Feststellung, ob Sein Cer frei von Didym sei, untersuchte Er zunächst, bis wie weit kleine Mengen von Didym spectralanalytisch überhaupt noch nachgewiesen werden können. Bei Anwendung eines von J. G. Hoffmann in Paris verfertigten Spectroskops à vision directe mit vier Prismen und einer Lösung von schwefels. Didymoxyd ($3\,SO_4Di + 8\,H_2O$) konnte in einer 22 cm dicken Schicht noch beobachtet werden $\frac{1}{7174}$ $3\,SO_4Di + 8\,H_2O$ oder $\frac{1}{15375}$ DiO oder $\frac{1}{17942}$ Di. Bei einer 52 cm dicken Schicht waren noch erkennbar $\frac{1}{21739}$ $3\,DiSO_4 + 8\,H_2O$ oder $\frac{1}{46296}$ DiO oder $\frac{1}{54545}$ Di. Besondere Versuche

(1) Chem. News **32**, 176; vgl. auch Chem. News **31**, 268 u. 280. — (2) J. pr. Chem. [2] **12**, 209.

ergaben, dafs Lösungen die Didymabsorptionslinien nicht verdecken. Vermittelst eines grofsen Duboscq'schen Spectralapparates wurden aufser den bis jetzt beobachteten elf Absorptionslinien noch drei neue gefunden. In dem Spectrum eines 0·9 mm dicken Krystalls von schwefels. Didymoxyd wurden 22 Absorptionslinien beobachtet. Als beste Methode zur Darstellung didymfreier Cerpräparate schlägt Bührig folgenden Weg vor. Die aus dem Cerit erhaltenen Oxalate des Cers, Lanthans und Didyms werden für sich ohne Magnesia alba geglüht, in Salpetersäure gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure das Cer als basisch schwefels. Ceroxydul gefällt. Aus diesem Niederschlage wird alsdann, nachdem er durch Decantiren ausgewaschen worden ist, nach der früher von Gibbs (1) angegebenen Methode das Cer didymfrei dargestellt Die Atomgewichtsbestimmung sollte zuerst durch Analyse des wasserfreien schwefels. Ceroxyduls bestimmt werden. Es scheiterte dieser Plan an der Unmöglichkeit der Darstellung des wasserfreien Salzes. Schwefelsäurefrei läfst sich das Ceroxydulsulfat nur durch sehr häufig wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Alkohol erhalten. Verbrennungen des Ceroxalats und Bestimmung des Rückstandes ergaben das *Atomgewicht* des Cers im Mittel zu 94·1782.

Lecoq de Boisbaudran (2) glaubt in einer Blende von Pierrefitte (Pyrenäen) ein neues Element, welches Er *Gallium* (3) genannt hat, aufgefunden zu haben. Es wird aus einer Lösung, welche Chlorüre und Sulfate enthält, durch metallisches Zink als Oxyd gefällt (?). Aus einer Lösung, welche Gallium und Zink enthält, wird das Gallium durch eine unzureichende Menge Ammoniak vor dem Zink gefällt. Selbst unter Umständen, welche eine höhere Oxydation des Galliums herbeiführen müfsten, ist der Niederschlag in überschüssigem Ammo-

(1) Jahresber. f. 1864, 702. — (2) Compt. rend. **81**, 493 u. 1100; N. Arch. ph. nat. **54**, 283; Chem. News **32**, 159 u. 294; Am. Chemist **6**, 146; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 282. — (3) Lecoq de Boisbaudran bemerkt, dafs Er das Gallium „Freitag am 27. August zwischen 3 und 4 Uhr" entdeckt habe.

niak löslich. Ammoniumsulfhydrat fällt die Lösungen und der Niederschlag ist im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel unlöslich. Er scheint weifs zu sein, wie das Schwefelzink. Versetzt man die Lösungen mit essigs. Ammoniak und viel freier Essigsäure, so concentrirt sich der neue Körper beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in dem zuerst ausfallenden Schwefelzink. Doch waren sechs successive Fällungen nöthig, bevor das ausfallende Schwefelzink völlig frei von Gallium war. In salzs. Lösung bringt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor. In Ammoniumcarbonat ist das Oxyd eben so leicht löslich wie das Zinkoxyd. Im elektrischen Funken giebt das Gallium ein Spectrum, welches hauptsächlich durch einen violetten Streifen bei 417 auf der Scala der Wellenlängen characterisirt ist. Auch bei 404 zeigt sich ein schwacher Streifen. In der Gasflamme ist der Streifen 417, wenn auch nur schwach, ebenfalls bemerkbar. Kohlens. Baryt bewirkt schon in der Kälte vollständige Fällung. Erhitzt man ein wasserhaltiges Zinkchlorid, welches Gallium enthält, so hoch, bis sich eben etwas Zinkoxychlorid bildet, so bleibt alles Gallium (wahrscheinlich als Oxychlorid) zurück. Ferrocyankalium scheint sich gegen Gallium wie Zink zu verhalten. Cadmium fällt aus Zn- und Ga-chloridlösungen selbst bei Siedehitze nichts. Setzt man zu einer solchen Lösung eine ungenügende Menge von kohlens. Natron, so concentrirt sich das Gallium in dem zuerst ausgefallenen. Setzt man Essigsäure zu einer ammoniakalischen Lösung der Chlorüre oder Sulfate von Ga und Zn, so fällt das Gallium als weifser flockiger Niederschlag aus. Auch Erhitzen mit einem grofsen Ueberschufs von Essigsäure bis zum Kochen bewirkt keine Lösung des Niederschlages. Eine Lösung von reinem Galliumchlorür oder -sulfat wird in der Kälte durch *saures* essigs. Ammoniak nicht gefällt, wohl aber beim Erhitzen. Galliumsulfat so lange erhitzt, bis fast keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entweichen, verliert seine Löslichkeit in Wasser nicht. Es ist in 60procentigem Alkohol löslich. Auch einen *Alaun* (und zwar Ammoniumalaun) scheint das Gallium zu bilden. Er krystallisirt in Würfeln und Octaëdern und sieht dem gewöhnlichen Alaun sehr ähnlich.

Wegen der geringen Menge des vorhandenen Salzes konnte er nicht analysirt werden. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Galliumsulfat konnte durch den galvanischen Strom *metallisches Gallium* (als Ueberzug der verwandten Platinelektrode) erhalten werden. Unter starkem Druck zeigt dasselbe Metallglanz und hat dann eine etwas weifsere Farbe als das Platin. Bei entsprechender Gröfse der Elektroden hat es ein dem matten Silber ähnliches Ansehen, mit eingestreuten glänzenden Punkten, welche durch kleine Krystalle gebildet waren, wie die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigte. Das Gallium (als Ueberzug eines Platinbleches) oxydirt sich nicht während des Waschens mit kaltem oder kochendem Wasser. Auch beim Trocknen an der Luft, selbst bei 200°, verändert es sich nicht. Von verdünnter Salzsäure wird es sofort unter Wasserstoffentwickelung gelöst. Das Gallium findet sich in der genannten Blende nur in äufserst geringer Menge. Auch in einer Blende von Santander und in anderen Zinkmineralien scheint es enthalten zu sein. — Da das Gallium einen Alaun bildet, so scheint das Oxyd desselben die Zusammensetzung Ga_2O_3 zu haben.

D. Mendelejeff (1) vermuthet, dafs das Gallium mit dem von Ihm aus dem Gesetz der Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht vorausgesagten (2) und seinen Eigenschaften nach bestimmten *Ekaaluminium* identisch sei.

Lecoq de Boisbaudran (3) giebt hierauf eine kurze Erwiderung.

G. Johnston (4) beschreibt *octaëdrische Eisenkrystalle*, welche sich zufällig in einem Hochofen gebildet hatten.

L. Cailletet (5) giebt an, dafs das aus einer Lösung von neutralem Eisenchlorür und Salmiak *durch den galvanischen Strom ausgeschiedene Eisen* (glänzende, zerbrechliche, Glas ritzende Warzen) unter Wasser oder einer anderen Flüssigkeit Wasserstoff

(1) Compt. rend. **81**, 969; Chem. News **32**, 298; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1680 (Corrig.). — (2) Jahresber. f. 1871, 5. — (3) Compt. rend. **81**, 1104. — (4) Chem. News **31**, 273. — (5) Compt. rend. **80**, 319.

entwickelt. An der Luft verliert es nur einen Theil des absorbirten Gases. Galvanisch abgeschiedenes Eisen (0·9 g schwer), welches 14 Tage in einem offenen Rohre aufbewahrt war, gab beim Erhitzen noch 18 cbcm Wasserstoff. In heifsem Wasser giebt das Eisen sehr heftig, häufig unter merklichem Geräusch, das Gas ab. Das gesammte Gas entweicht beim Erhitzen im luftleeren Raum. Ein Volum Eisen gab so 235·80 bis 248 Volum Wasserstoff. Nach dem Erhitzen nimmt das Eisen, auch als negative Elektrode im Voltameter verwandt, kein Wasserstoffgas mehr auf. Das waserstoffhaltige Eisen hat eine grofse Härte und besitzt eine bedeutende Coërcitivkraft. Es ist danach wahrscheinlicher, dafs das Wasserstoffgas hier eine ähnliche Rolle spielt, wie der Kohlenstoff im Stahl, als dafs eine bestimmte chemische Verbindung vorliegt.

A. L. Holz (1) bespricht die *magnetischen Eigenschaften* des *galvanisch niedergeschlagenen* Eisens.

J. Creuse (2) bespricht das *Ferrum hydrogenio reductum* und die Methoden, dasselbe auf seine Reinheit zu prüfen.

J. Parry (3) hat nachgewiesen, dafs *graues Gufseisen Wasserstoff absorbirt* und zwar das 20 bis 22fache seines Volums. Beim Glühen im Vacuum wird das Gas abgegeben, zugleich mit etwas Kohlenoxyd uud Kohlensäure. Erhitzt man flüchtige Metalle (Zink, Cadmium, Wismuth, Magnesium, auch Kobalt) mit Eisen im Vacuum, so werden auch die Dämpfe dieser Metalle von Eisen aufgenommen. Das Metall wird beim Wiedererhitzen im Vacuum abgegeben und legt sich als Sublimat an die Wand des Rohrs, in welchem erhitzt wurde.

Boussingault (4) hat eine ausführliche Untersuchung über die *Grenze des Kohlenstoffgehaltes des Eisens* veröffentlicht. Die Abhandlung erlaubt keinen Auszug.

A. Wagner (5) hat Untersuchungen über *den Einflufs verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens* angestellt.

(1) Pogg. Ann. **154**, 67. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 124. — (3) Am. Chemist **6**, 107. — (4) Compt. rend. **80**, 850; Chem. Centr. 1875, 600. — (5) Dingl. pol. J. **218**, 70.

Unter destillirtem Wasser, welches mit Kohlensäure und Luft gesättigt ist, rostet Eisen nahezu doppelt so stark, als nur unter lufthaltigem Wasser. Nimmt man statt destillirten Wassers durch Abdampfen conc. Brunnenwasser (0·76 g Rückstand auf 1 l Wasser), sò geht umgekehrt das Rosten in nur lufthaltigem Wasser stärker vor sich, als in Luft und Kohlensäure enthaltendem Wasser. In chlorbaryum- und chlorcalciumhaltigem Wasser, gesättigt mit kohlensäurefreier Luft, geht das Rosten des Eisens sehr energisch vor sich, weniger auffällig bei Gegenwart von Kohlensäure. Unter kochsalz- und chlorkaliumhaltigem Wasser, sowie unter salmiakhaltigem Wasser rostet das Eisen dagegen auch bei Gegenwart von Kohlensäure höchst energisch. Ebenso verhält sich chlormagnesiumhaltiges Wasser. Ein Zusatz von Oel zum Wasser schützt sehr gegen das Rosten und alkalisch reagirende Stoffe, wie Kalk und Soda, verhindern es gänzlich. Aehnliche Resultate wurden auch bei einer Temperatur von 100° erhalten. Chlormagnesium greift Eisen auch bei Luftabschlufs an, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorbaryum und Chlorcalcium (alle vier Salze waren gleichzeitig in Lösung) dagegen nicht.

L. Smith (1) hat festgestellt, dafs aus *Meteoreisen* dargestelltes *geglühtes Eisenoxyd vom Magnet angezogen* wird, während aus gewöhnlichem Eisen dargestelltes Sesquioxyd nach dem Glühen diese Erscheinung nicht zeigt. Bei 110° getrocknet wird es etwas angezogen, die Eigenschaft nimmt aber desto mehr ab, je höher die Temperatur beim Trocknen war. Aus Meteoreisen dargestelltes Sesquioxyd verhält sich gerade umgekehrt. Smith hat durch genaue Versuche festgestellt, dafs diese Erscheinung davon herrührt, dafs letzteres Eisenoxyd stets geringe Mengen von Nickel- und Kobaltsalz enthält. Wurden diese durch viermaliges Fällen und Wiederauflösen mit essigs. Natron entfernt, so hatte das Eisenoxyd völlig die Eigenschaften wie dasjenige terrestrischen Ursprungs. Umgekehrt wurde durch Zusatz geringer Mengen von Kobalt oder Nickel (oder von

(1) Chem. News **31**, 210; Am. Chemist **5**, 356.

beiden) zu einer Eisenoxydlösung und Fällen mit Ammoniak ein Eisenoxyd erhalten, welches ganz die Eigenschaften des aus Meteoreisen erhaltenen zeigte. Vielleicht wird durch Kobalt- oder Nickelsalz die Bildung von Fe_3O_4 veranlafst oder (nach einer Vermuthung von C. F. Chandler) Nickel- oder Kobaltoxyd vereinigen sich mit Eisenoxyd zu Fe_3O_4 analogen Verbindungen Fe_2NiO_4, Fe_2CoO_4.

J. F. Babcock (1) hat eine Mittheilung über Darstellung von *Schwefeleisen* gemacht, welche nichts wesentlich Neues enthält.

O. Meister (2) beschreibt ein gut krystallisirtes *Ferrisulfat* Fe_2O_3, $2\,SO_3 + 15\,H_2O$, das sich in einer Eisenbeize des Handels bei längerem Stehen ausgeschieden hatte. Allem Anschein nach gehörten die Krystalle dem klinorhombischen Systeme an und stellten Combinationen dar von Prisma, Hemipyramide, Basis und Längsflächen, von welchen namentlich die beiden letzteren Gestalten stark entwickelt waren. Ursprünglich vollständig klar und durchsichtig, von schön hyacinthrother Farbe, bedecken sie sich schon beim Stehen an der Luft durch Verwitterung mit einem röthlichgelben Pulver. In Wasser sind sie wenig und träge löslich, von mehr Wasser werden sie, besonders rasch beim Erwärmen, zersetzt. Der Niederschlag, der mit viel kaltem Wasser entsteht, hat die Zusammensetzung $2\,Fe_2O_3 . SO_3 + 7\,H_2O$. Die Zersetzung durch heifses Wasser wird ausgedrückt durch die Gleichung :

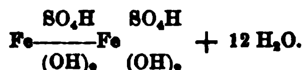


$$4\,(Fe_2O_3 . 2\,SO_3) = (Fe_2O_3)_3,\ SO_3 + Fe_2O_3,\ 7\,SO_3.$$

$(Fe_2O_3)_3$, SO_3 fällt dabei als röthlichgelber Niederschlag aus, Fe_2O_3, $7\,SO_3$ geht in Lösung. Die Krystalle lösen sich leicht in einer Lösung von Eisenvitriol und diese Lösung kann ohne Zersetzung selbst bis zum Kochen erhitzt werden, eine solche conc. Lösung gesteht beim Erkalten zu einer gallert- oder syrupartigen Masse, aus welcher selbst bei längerem Stehen nicht wieder Krystalle anschiefsen. Beim Erwärmen auf 110° bis 115°

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 43. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 771.

verliert die Verbindung nach vorhergehendem Schmelzen 35 bis 36 Proc. Wasser, den Rest beim Glühen mit Bleioxyd. Die Verbindung hat vielleicht die Constitution :



S. Lupton (1) hat gefunden, dafs Krystalle von *Eisen-Ammoniumalaun* bei 230° alles, bei 150° 23 Mol. Wasser verlieren. Bei 150° erhält man also ein Hydrat $(NH_4)_2Fe_2$, $4 SO_4 . H_2O$. *Kali-Thonerdealaun* giebt bei 180°, *Ammonium-Thonerdealaun* bei 190° ein entsprechendes Hydrat.

S. Kern (2) erhielt durch Reduction von russischem Chromeisenstein (aus dem Uralgebirge) mit Kohle eine *Legirung von Chrom und Eisen* von der Zusammensetzung :

Chrom . .	74·0
Eisen . .	25·0
Fremde Substanzen	1·0
	100·0.

Die Legirung hat einen silberfarbenen Bruch und die Härte des Diamants. Einigemal wurden auch Legirungen erhalten, die schweifsbar waren. Dieselben hatten die Zusammensetzung :

Eisen . .	96·40
Chrom . .	2·30
Kohle . .	Spuren
Kalk . } Kieselsäure }	1·30
	100·00.

Eine leicht flüssige, die Formen gut füllende Legirung hatte die Zusammensetzung :

Roheisen	79·00
Zinn	19·50
Blei	1·50
	100·00.

(1) Chem. Soc. J. [2] 13, 201. — (2) Chem. 32, 186 u. 265.

A. Etard (1) hebt hervor, dafs die *grüne Lösung der Chromsalze* durch salpetrigs. Kali oder durch Schwefelcyankalium leicht in die violette übergeführt werden könne. Durch Zusatz von *Arseniaten* oder von *freier Arsensäure* zu den violetten Lösungen werden diese schon in der Kälte grün. *Silbernitrat* bringt in diesen Lösungen keinen Niederschlag hervor.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) haben durch Erhitzen *von Borsäure* mit *Mangancarbür* Mn_3C eine Verbindung von Mangan und Bor zu gleichen Aequivalenten in kleinen, grauvioletten Krystallen erhalten. Die Verbindung löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwickelung; gasförmige Salzsäure wirkt erst bei Dunkelrothglühhitze langsam darauf ein. Die Verbindung zersetzt das Wasser bei 100°, alkalische Flüssigkeiten schon bei niederer Temperatur. Feuchtes Quecksilberchlorid führt sie in einigen Minuten in Manganchlorür, Borsäure und Salzsäure über. Auch feuchtes Cyanquecksilber wirkt darauf ein.

Nach Rammelsberg (3) entsteht *beim Glühen von übermangans. Kali* eine Verbindung $K_2Mn_2O_5$:



$$2\,KMnO_4 = K_2Mn_2O_5 + O_3.$$

Die Verbindung ist ein braunschwarzes Pulver, das mit Wasser in freies Kali und ein saures Salz zerfällt:



$$5\,K_2Mn_2O_5 = 2\,K_2Mn_5O_{11} + 3\,K_2O.$$

Als zu einer Mischung von übermangans. Kali mit conc. Schwefelsäure allmählich Wasser gesetzt wurde, schied sich ein schwarzes Mangansuperoxydhydrat ab, der Formel $3\,MnO_2 + 2\,H_2O$ entsprechend. Es scheint schon früher von Berthier und Dingler beobachtet zu sein.

Bringt man nach S. Kern (4) eine Lösung von *Kobaltchlorid* mit *metallischem Magnesium* zusammen, so entsteht unter Wasserstoffentwickelung ein grüner Niederschlag von Kobaltoxyd, während Magnesiumchlorid in Lösung geht:



$$CoCl_2 + Mg + H_2O = CoO + MgCl_2 + H_2.$$

(1) Compt. rend. 80, 1306. — (2) Compt. rend. 81, 1263. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 232; Dingl. pol. J. 216, 161. — (4) Chem. News 32, 309.

W. Gibbs (1) hat eine ausführliche Zusammenstellung Seiner Untersuchungen über *ammoniakalische Kobaltverbindungen* veröffentlicht.

Petermann (2) fand bei der Untersuchung eines *Genever* denselben *kupferhaltig*. Beim längeren Aufbewahren des Genevers in einem Gefäfs von Eichenholz wurde er völlig kupferfrei, indem die Gerbsäure des Holzes alles Kupfer fällte.

W. N. Hartley (3) bespricht einige bekannte Eigenschaften des *Kupferchlorids*.

A. Eschka (4) hat zwei Muster von *Weichblei* der Bleiberger Bergwerks-Union in Kärnten untersucht. Beide zeichneten sich durch ihre grofse Reinheit aus. Sie enthielten 0·00025 Proc. Silber.

Ch. Ekin (5) fand, dafs der *Bleigehalt* einer untersuchten *Limonade* von der Verwendung bleihaltiger Citronensäure herrührte.

N. Draper (6) stellte den *Bleigehalt* eines *Citronenöls* fest.

A. Shenstone (7) wies *Blei* in einem käuflichen *Jodeisen-Syrup* nach.

C. Hunter (8) warnt vor *bleihaltigen Haarerneuerungsmitteln*.

C. Umney (9) bespricht einen *Bleigehalt* in *kohlensäurehaltigem Wasser*.

Fordos (10) hat Seine im Jahresber. f. 1874, 279 besprochene Abhandlung über *Aufbewahrung von Lebensmitteln* oder *Medicamenten* in Gefäfsen aus *Legirungen von Zinn und Blei* jetzt ausführlich veröffentlicht.

Nach E. Vandevyvere (11) ist die auflösende Kraft von

(1) Proceedings of the Americ. Academy of arts and sciences **11**, 1. — (2) Instit. 1875, 149. — (3) Chem. Soc. J. [2] **13**, 206. — (4) Dingl. pol. J. **215**, 185. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 541 u. 552. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 601. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 781. — (8) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 682. — (9) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 583. — (10) Monit. scientif. [3] **5**, 634. — (11) Journ. de Médecine de Bruxelles 1874, 545 durch Arch. Pharm. [3] **7**, 39.

destillirtem und Regenwasser auf *Blei* von einem Gehalt dieser Wasser an *salpetrigs.* und *salpeters. Ammoniak* abhängig.

Nach Kaiser (1) nimmt *Meerwasser aus Bleiröhren* kein Blei auf. Das Blei überzieht sich mit einer, aus einer unlöslichen Bleiverbindung bestehenden Schicht.

J. Milne (2) hebt hervor, dafs *kohlensäurehaltige Wasser* häufig *Blei* und zuweilen auch *Kupfer* enthalten.

W. C. Parsons (3) bespricht die *Corrosion eines Bleirohrs durch destillirtes Wasser.*

A. Bauer (4) hat P. v. Mertens veranlafst, die *Einwirkung von Schwefelsäure auf mehr oder weniger reines Blei* zu studiren. Es wurden dazu eine Reihe von Bleilegirungen durch Zusammenschmelzen von reinem Blei mit den betreffenden Metallen dargestellt, diese analysirt, in Platten von gleicher Dicke ausgewalzt, letztere in einem ganz gleichmäfsig erhitzten Kolben mit Schwefelsäure von 66° Baumé übergossen und die Temperatur beobachtet, bei welcher die Einwirkung stattfand. 1) *Reines Blei.* Werden 0·2 g reines Blei mit 50 cbcm SO_4H_2 von 66° Baumé erwärmt, so tritt erst bei circa 175° C. eine namhafte Gasentwickelung ein, welche sich bei 190° verstärkt; bei 230 bis 240° aber wird plötzlich das ganze Blei in Bleisulfat verwandelt, welches sich in der Schwefelsäure löst. Bei dieser plötzlichen Zersetzung treten schweflige Säure und Wasserstoff unter Schwefelabscheidung auf. 2) *Legirungen von Blei und Wismuth.* a) mit 10 Proc. Bi. Die Einwirkung beginnt bei 150° und erfolgt langsam und ruhig bis 190°, bei welcher Temperatur alles Metall zersetzt ist.. b) mit 4 Proc. Bi. Die Zersetzung erfolgt rascher als bei der 10 procentigen Legirung und ist bei 130 bis 140° beendet. c) mit 0·73 Proc. Bi. Die Zersetzung erfolgt plötzlich und vollständig bei 160°. 3) *Legirungen von Blei und Antimon.* a) mit 10 Proc. Sb. Diese Legirung zersetzt sich langsam und stetig, eine stärkere Einwirkung

(1) Arch. Pharm. [3] **6**, 405. — (2) Chem. News **31**, 77. — (3) Chem. News **32**, 82. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 210; Dingl. pol. J. **216**, 328.

beginnt bei 190° und das Ende der Zersetzung liegt zwischen 230 und 240°. b) mit 5 Proc. Sb. Zersetzt sich ebenfalls langsam. Stärkere Einwirkung bei 180 bis 190°, Ende der Zersetzung bei 220 bis 225°. c) mit 1 Proc. Sb. Zersetzt sich langsam, namhafte Gasentwickelung bei 250°, Ende der Zersetzung bei 280°. 4) *Blei-Arsen-Legirung* mit 10 Proc. As. Verhält sich der 10procentigen Sb-Legirung sehr ähnlich. Ende der Zersetzung bei 240°. 5) *Legirung von Blei* und 1 Proc. *Kupfer*. Verhält sich ähnlich, wie die 1 procentige Sb-Legirung : bei 250° beginnt eine stärkere Einwirkung und bis 280° ist alles Metall gelöst. 6) *Legirung von Blei und Platin*. a) mit 10 Proc. Platin. Die Zersetzung ist eine langsame und unvollständige, ihr Ende liegt bei 280°. b. mit 2 Proc. Platin. Die Zersetzung ist plötzlich und vollständig zwischen 260 und 280°. 7) *Legirung von Blei und* 10 Proc. *Zinn*. Verhält sich dem reinem Blei ähnlich; die Zersetzung erfolgt plötzlich bei 200°.

H. v. der Planitz (1) hat die Einwirkung von *Schwefelsäure auf Blei-Antimonlegirungen* studirt. Es zeigte sich, dafs bei gewöhnlicher Temperatur in einer 50° B. starken, chemisch reinen Schwefelsäure reines Blei, sowie sämmtliche Legirungen mit 0·5, 1·0, 2·0, 3·0 Proc. Antimongehalt an Gewicht verloren. Eine Legirung mit 10 Proc. Antimon dagegen behielt selbst nach vierwöchentlicher Einwirkung constantes Gewicht. Die Resultate bei der Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme waren von den eben angegebenen völlig verschieden. Es wurden Platten der Legirungen zwei Wochen lang in der obigen Säure einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war der Gewichtsverlust der Platten mit 10 Proc. Antimon der gröfste (94 und 98 mg); der Gewichtsverlust war kleiner in dem Verhältnifs, in welchem der Gehalt an Antimon abnahm, während anderseits auch die Platten mit höherem Antimongehalt einen geringeren Gewichtsverlust zeigten, als die 10procentige Legirung. Reines Blei verhielt sich gegen verschieden

(1) Dingl. pol. J. **215**, 442.

concentrirte Schwefelsäure bis 66° B. in der Wärme weitaus am widerstandsfähigsten, in der Kälte aber wurde es mehr als die 10 proc. Antimonlegirung angegriffen. Das Verhalten von Salzsäure zu Bleiantimonlegirungen ist schon im Jahresber. f. 1874, 237 besprochen worden.

E. Fleischer (1) bespricht das *Verhalten schwerlöslicher Bleisalze zu essigs. Ammoniak.* In den beigefügten theoretischen Betrachtungen bekundet Fleischer, daſs Er die Anschauungen der neueren Chemie durchaus miſsverstanden hat.

R. Nietzky (2) bespricht *die Gewinnung von Thallium.* Er fällt, nachdem die gröſste Menge des Thalliums aus dem Flugstaubauszuge durch Salzsäure gefällt, alles noch gelöste Thallium mit Jodkalium.

Nach J. Krause (3) setzt sich *Thalliumchlorür* beim Eintragen in geschmolzenes zweifach-schwefels. Natron sehr leicht in schwefels. Thalliumoxydul um. Die nämliche Umsetzung erfolgt durch eine Lösung von schwefels. Natron von 3 bis 5° B. Aus der so erhaltenen etwas angesäuerten Lösung wird das Thallium durch Zink metallisch gefällt. Krause gründet hierauf eine *bequeme Darstellung von Thallium* aus Flugstaub im Groſsen.

Mengt man nach R. Böttger (4) *Thalliumoxyd* Tl_2O_3 mit etwa dem achten Theil seines Gewichtes *Goldschwefel*, so erhält man ein Gemenge, welches bei verhältniſsmäſsig schwacher Friction sich ruhig d. h. ohne Knall entzündet; das Gleiche geschieht, wenn es vom kleinsten elektrischen Funken getroffen wird.

E. J. Hallock (5) hat die *Wirkung einiger Salzlösungen auf Zinn* untersucht. Conc. Lösungen von *Chlornatrium, Chlorcalcium, Ammoniumnitrat* greifen Zinn ziemlich leicht an, eine Lösung von *Calciumdicarbonat* verändert dasselbe nur wenig und Lösungen von *Chlorammonium* greifen gar nicht an.

(1) Arch. Pharm. [3] **7**, 193. — (2) Arch. Pharm. [3] **7**, 385. — (3) Dingl. pol. J. **217**, 323. — (4) N. Rep. Pharm. **24**, 248. — (5) Am. Chemist **6**, 52.

C. Friedel und J. Guerin (1) haben gefunden, daſs *Titanchlorid* $TiCl_4$ durch Erhitzen mit durch Reduction erhaltenem *Silber* im zugeschmolzenen Rohr zu *Titansesquichlorid* Ti_2Cl_6 reducirt wird. Dieses Chlorid läſst sich aber auf keine Weise, weder durch Lösungsmittel, noch durch Destillation, von dem gebildeten Chlorsilber trennen. Unterwirft man das Gemisch der Destillation, so geht Titanchlorid $TiCl_4$ über und es hinterbleibt metallisches Silber. Friedel und Guerin überzeugten sich dann, daſs das Titansesquichlorid überhaupt nicht — wie Ebelmen angegeben — flüchtig ist. Erhitzt man Titansesquichlorid im Wasserstoffstrom bis zur Temperatur des siedenden Schwefels, bei welcher $TiCl_4$ nicht von Wasserstoff angegriffen wird, so geht Titanchlorid über und es hinterbleibt eine schwarze Substanz, welche aus einer neuen Titanchlorverbindung, dem *Titanchlorür* $TiCl_2$ besteht. Wahrscheinlich ist es diese Verbindung, welche bei dem oben angegebenen Versuch die Reduction des Chlorsilbers zu metallischem Silber bewirkte. Das Titandichlorür ist sehr schwer rein zu erhalten, es ist sehr leicht, entweder mit einer geringen Menge von Oxychlorid, oder von unverändertem Sesquichlorid verunreinigt. Zur Reindarstellung ist es unerläſslich, folgendermaſsen zu verfahren : Nach Darstellung des Sesquichlorids aus $TiCl_4$ und Wasserstoff, verdrängt man letzteren durch Kohlensäure, bringt darauf das Chlorid in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte tubulirte Retorte und verdrängt die Kohlensäure wieder durch Wasserstoff. Die Retorte wird dann in ein Sandbad gebracht und dieses bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, während fortwährend Wasserstoff eingeleitet wird. Nachdem die Destillation des Tetrachlorids aufgehört hat, läſst man erkalten, verdrängt dann den Wasserstoff durch Kohlensäure und bewahrt das rückständige Dichlorür in mit Kohlensäure gefüllten Röhren auf. Das Chlorür absorbirt beim Erkalten Wasserstoff und wird dieser nicht verdrängt, so entzündet es sich an

(1) Compt. rend. 81, 889.

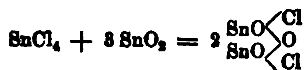
der Luft. Das so dargestellte Chlorür ist schwarz und leicht, es zieht mit Begierde Feuchtigkeit an, mit welcher es eine Art Schaum bildet. Mit Wasser zusammengebracht zischt es wie glühendes Eisen, und mit einem Tropfen Wasser übergossen entzündet es sich. Es zersetzt das Wasser lebhaft unter Wasserstoffentwicklung und bildet eine gelbe Flüssigkeit, welche sich ähnlich verhält, wie eine solche, die durch Zerfließsen des Sesquichlorids an feuchter Luft entsteht. Das Dichlorür ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich. Auf absoluten Alkohol wirkt es unter Wasserstoffentwicklung ein, indem eine gelbliche Flüssigkeit entsteht, die durch Ammoniak blauschwarz wird. Brom verbindet sich unter Erglühen mit dem Chlorür, indem eine bei 176° siedende Flüssigkeit entsteht, die wahrscheinlich $TiCl_2Br_2$ ist. Im Wasserstoffstrom ist es, ohne vorher zu schmelzen, bei Rothglühhitze flüchtig. Auf dem Platinblech an der Luft erhitzt verbrennt es wie Zunder, unter Verbreitung von Dämpfen des Tetrachlorids und Zurücklassung von Titansäure. Das Titansesquichlorid nimmt ebenfalls Brom auf und giebt eine bei 154° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich $TiCl_3Br$.

B. Santesson (1) beschreibt einige *Niobverbindungen*. — *Niobsäurehydrat* ($4H_2O$, Nb_2O_5) wird aus dem unreinen Säurehydrat (durch Schmelzen der Säure mit zweifach-schwefels. Kalium und Behandeln der Schmelze mit Wasser gewonnen) mittels Auflösen in Salzsäure und Fällen durch Ammoniak dargestellt. — Ein anderes *Hydrat* ($7H_2O$, Nb_2O_5) bereitet man durch Fällung einer kochenden Lösung von niobs. Natrium mit verdünnter Schwefelsäure. — *Niobs. Kalium* (K_2O, $2Nb_2O_5 + 5^1/_2 H_2O$) ist ein in Wasser unlösliches, durch Schmelzen von Niobsäure mit kohlens. Kalium herzustellendes Salz. Schmilzt man dieses noch einmal mit einem grofsen Ueberschufs an kohlens. Kalium und behandelt mit Wasser, so bleibt ein Salz von der Formel $2K_2O$, $Nb_2O_5 + 11H_2O$ zurück. — Das *Natriumsalz* von der Formel Na_2O, $Nb_2O_5 + 6H_2O$) ist löslich in

(1) Bull. soc. chim. [2] **24**, 52.

Wasser, dagegen das folgende : $2 Na_2O$, $3 Nb_2O_5 + 9 H_2O$, welches man durch Schmelzen des vorhergehenden mit Natriumhydroxyd erhält, darin nicht löslich. — Das *Fluorzinksalz* (Zn_3H_6, $Fl_{26}Nb_2 + 28 H_2O$) krystallisirt beim Verdampfen einer Lösung von kohlens. Zink und Niobsäure in concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und wird durch heißes Wasser zersetzt. Auf eine der vorhergehenden entsprechende Weise erhält man die Salze des *Cadmiums*, *Mangans*, *Kobalts* und *Nickels* von ganz entsprechender Formel. — Das Nickelsalz der Formel $Ni_3H_4Fl_{20}Nb_2 + 19 H_2O$, das *Eisensalz* ($Fe_3H_4Fl_{20}Nb_2 + 19 H_2O$), das *Kupfersalz* ($Cu_2H$, $Fl_{10}Nb + 9 H_2O$), sowie das *Quecksilbersalz* ($Hg_3Fl_{11}Nb + 8 H_2O$) sind krystallinische, durch Wasser zersetzliche Verbindungen.

Endemann (1) beschreibt einige *lösliche basische Zirkonerdesalze*. Eine warm bereitete alkoholische Lösung von Zirkoniumoxydichlorid giebt mit Aether gefällt einen scheinbar krystallinischen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Aether (wasserfrei gedacht) die Zusammensetzung $\begin{matrix} ZrO\langle Cl \\ \rangle O \\ ZrO\langle Cl \end{matrix}$ hat. Er ist leicht löslich in Wasser und wird durch Abdampfen bei gelinder Temperatur als amorphes Pulver erhalten. In kaltem Alkohol ist er gleichfalls löslich, warmer Alkohol zersetzt ihn. Die kalt bereitete Lösung wiederum mit Aether gefällt giebt einen schleimigen Niederschlag, der beim Trocknen das Ansehen von bei niedriger Temperatur getrocknetem Thonerdehydrat hat und gleichfalls löslich in Wasser ist. Er enthält auf $8 ZrO_2$ nur 7 HCl. Endemann vergleicht diese Verbindungen mit den Salzsäureverbindungen der Metazinnsäure :



$$SnCl_4 + 3 SnO_2 = 2 \begin{matrix} SnO\langle Cl \\ \rangle O \\ SnO\langle Cl \end{matrix}$$

und dem Product aus $8 HCl + 9 SnO_2$. Neutrale schwefels. Zirkonerde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt gab einen

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 219; Am. Chemist 5, 326.

Niederschlag, welcher auf 7 ZrO_2 nur 6 SO_3 enthielt und löslich in Wasser war. Vielleicht sind diese basischen Verbindungen noch Mischungen von neutraler schwefels. Zirkonerde oder resp. Zirkoniumoxyprotochlorid mit noch basischeren löslichen Zirkonverbindungen. Das basisch-schwefels. Salz ist löslich in einer geringen Menge Wasser, wird aber durch Zusatz einer gröfseren Menge kalten Wassers augenblicklich zersetzt in sich abscheidendes basisches Salz und saures Salz, welches in Lösung bleibt. Das durch Alkohol gefällte Salz enthält immer Alkohol, der, wie Endemann meint, an die Stelle des Krystallwassers tritt. Das Zirkoniumoxydichlorid wiederholt in Wasser gelöst und bei niederer Temperatur eingedampft, verliert immer mehr Salzsäure und damit die Eigenschaft zu krystallisiren.

Nach H. Weppen (1) ist die Angabe von Terreil (2), dafs zur *Kermesbereitung nur Natriumcarbonat, nicht auch Kaliumcarbonat* angewandt werden könne, eine irrige. Auch bei Anwendung von chemisch-reinem Kaliumcarbonat (durch Zersetzen von umkrystallisirtem Kaliumsulfat mit Barythydrat und Einleiten von Kohlensäure erhalten) wurde Kermes erhalten. Baryt- und Strontianhydrat wirken entgegen der Angabe von Terreil auf Schwefelantimon ebenfalls ein.

E. Macivor (3) hebt hervor, dafs beim Erkalten einer heifsen eben noch klaren Lösung von *Antimontrichlorid* in Salzsäure sich eine reichliche Menge Oxychlorid $Sb_4O_5Cl_2$ ausscheidet, während eine gleich bereitete Lösung von Wismuthtrichlorid klar bleibt.

F. Kammerer (4) hat gefunden, dafs *Antimonpentachlorid* in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz *erstarrt* und bei —6° wieder schmilzt.

A. Starting (5) macht einige Bemerkungen bezüglich der *Fällung des Wismuths durch Eisen.*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 523; Arch. Pharm. [3] 7, 130. — (2) Jahresber. f. 1873, 283. — (3) Chem. News 32, 229. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 507. — (5) Arch. Pharm. [3] 7, 11.

G. O. Coad (1) theilt die *Analyse* eines käuflichen *Wismuths* und des daraus dargestellten *Wismuthnitrats* und *-subnitrats* mit.

J. A. Norblad (2) hat eine Untersuchung über die *Amphidsalze des Vanadiums* veröffentlicht. Zur Darstellung der Vanadinsäure aus dem Rohmateriale (Tagberger Frischschlacken) wurde auf Anrathen von L. F. Svanberg, statt direct mit Salpeter zu schmelzen, zuerst mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann zur Trockne verdampft, aus der mit Wasser erhaltenen Lösung der Eisenvitriol auskrystallisirt und endlich das im Rückstand enthaltene Vanadin theils mit Natriumcarbonat, Schwefel und Kohlenpulver geglüht in Sulfovanadat, theils mit Salpeter in Vanadat übergeführt. Die erstere Methode giebt leichter reine Säure, aber nicht ohne Verlust, weil beim Ausfällen des Schwefelvanadins gleichzeitig entstehendes Oxyd in Lösung geht. Im Ausfällen als Schwefelvanadin wurde indessen die unbedingt beste Methode für die quantitative Scheidung der Vanadinsäure von den alkalischen Metallen gefunden. Man hat dann die schwefels. Lösung mit schwefliger Säure zu reduciren und nach Entfernung des Ueberschusses derselben mit reinem Ammoniumsulfhydrat das Vanadin als Tetrasulfid Vd_2S_4 auszufällen. Es wurden untersucht :

$K_2O . Vd_2O_5$	linsenförmige Krystalle
$K_2O . Vd_2O_5 + 2 H_2O$	haarfeine Nadeln
$2 K_2O . Vd_2O_5 + 3 H_2O$	monoklin
$K_2O . 2 Vd_2O_5 + 4 H_2O$	orangeroth
$2 (K_2O . 2 Vd_2O_5) + 7 H_2O$	goldglänzende Blätter
$K_2O . 3 Vd_2O_5$	
$K_2O . 3 Vd_2O_5 + 6 H_2O$	unlöslich
$Na_2O . Vd_2O_5$	
$Na_2O . Vd_2O_5 + 4 H_2O$	
$2 Na_2O . 3 Vd_2O_5 + 9 H_2O$	
$Na_2O . 3 Vd_2O_5 + 9 H_2O$	
$Li_2O . 2 Vd_2O_5 + 9 H_2O$	
$(NH_4)_2O . 3 Vd_2O_5$.	Hauer's Salz mit $6 H_2O$ konnte nicht erhalten werden.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 384. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 126 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 23, 64.

Von *Baryum, Strontium* und *Calcium* wurden Salze RO, Vd_2O_5 + $4 H_2O$ dargestellt. Neben dem sauren Baryumsalze von Berzelius (3 BaO, $5 Vd_2O_5$ + $19 H_2O$) wurde auch ein Salz 4 BaO, $5 Vd_2O_5$ + $24 H_2O$ erhalten, von sauren Strontiansalzen nur 4 SrO, $7 Vd_2O_5$ + 30 aq. Das *Divanadat* und das *Trivanadat* Hauer's darzustellen gelang nicht.

A. Joly (1) hat einige *Salze der Niobsäure* und *Tantalsäure* untersucht. Die Niobsäure bildet vier Reihen von Salzen von der allgemeinen Zusammensetzung:


MO, Nb_2O_5, 2 MO, Nb_2O_5, 3 MO, Nb_2O_5, 4 MO, Nb_2O_5.

Diese Salze wurden durch Erhitzen völlig reiner Niobsäure mit einem Chlorür bis zu einer Temperatur, die etwas unter der Verflüchtigungstemperatur des letzteren lag, erhalten. Zuweilen wurde das Chlorür auch durch ein Gemisch eines Metallfluorids mit einem Chlorür der Alkalien ersetzt. Chloroverbindungen, wie sie unter gleichen Umständen St. Claire-Deville und Caron (2) bei der Phosphorsäure und Hautefeuille (3) bei der Vanadinsäure erhalten, bildeten sich so niemals. *Magnesiumniobat* 4 MgO, Nb_2O_5. Wird durch Erhitzen von reiner (aus Oxychlorid dargestellter) Niobsäure mit einem grofsen Ueberschufs von Chlormagnesium zu lebhafter Rothgluth und Behandeln der erkalteten Masse mit Wasser erhalten. Breite durchsichtige hexagonale Blättchen mit Glimmerglanz. Spec. Gew. 4·3. In gleicher Weise konnte auch ein Salz 3 MgO, Nb_2O_5 in Prismen erhalten werden. Die Tantalsäure bildet ein Magnesiumsalz 4 MgO, Nb_2O_5. Dasselbe hat die gleiche Krystallform wie das niobs. Salz. *Calciumniobate.* Bei einem grofsen Ueberschufs von Chlorcalcium bildet sich das Salz 2 CaO, Nb_2O_5 in prismatischen Krystallen. Erhitzt man ein Gemisch von 7 Th. Niobsäure und 2 Th. Fluorcalcium mit einem grofsen Ueberschufs von geschmolzenem Chlorkalium, so entstehen dünne Nadeln des Salzes CaO, Nb_2O_5. Bei einem grofsen Ueberschufs von Fluorcalcium ent-

(1) Compt. rend. **81**, 266 u. 1266. — (2) Jahresber. f. 1858, 72. — (3) Jahresber. f. 1873, 279.

stehen aufser dem Salz 2 CaO, Nb_2O_5 und einem Nioboxyfluorid noch reguläre Octaëder, welche Niobsäure und Kalk enthalten, deren Menge zur Analyse aber zu gering war. *Mangan-* und *Ferroniobate* werden durch Erhitzen der Fluoride mit Niobsäure erhalten. Manganniobat bildet rosenfarbene durchsichtige Prismen. *Yttriumniobat* 3 YO, Nb_2O_5. Entsteht als krystallinisches Pulver beim Schmelzen von Yttriumchlorür mit Niobsäure. Unter dem Mikroskop betrachtet bildet es Octaëder, die Doppelbrechung zeigen. Das Salz hat also gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung wie der Fergusonit. Mit Tantalsäure bilden die meisten der genannten Basen analoge Salze. Löst man in einer heifsen conc. Lösung von Fluorammonium Tantalsäure, so krystallisirt beim Erkalten ein Salz $TaOFl_3$, 3 NH_4Fl in regulären Octaëdern. Ein entsprechendes Kalisalz konnte bis jetzt nicht in reinem Zustand erhalten werden. Die Niobverbindung $NbOFl_3$, 3 NH_4Tl wurde schon früher von Marignac dargestellt.

C. Bolton (1) giebt eine Vorschrift zur *Darstellung reiner, besonders vanadinfreier Uranpräparate.*

Ebelmen hat früher gefunden, dafs beim Eintragen von *Uranoxydul* in eine Lösung von Silbernitrat sich metallisches Silber ausscheidet. Dieser Procefs geht nach Isambert (2) in zwei Stadien vor sich. Zuerst bildet sich Silberoxydul- und Uranoxydulsalz und dann wird, indem die grüne Farbe in Gelb übergeht, das Silberoxydul unter Bildung von Uranylsalz zu Silber reducirt :



$$UrO_2 + 4\,AgNO_3 = Ur(NO_3)_4 + 2\,Ag_2O;$$



$$Ur(NO_3)_4 + 2\,Ag_2O = (UrO_2)(NO_3)_2 + 2\,AgNO_3 + Ag_2.$$

Auch Ur_3O_8 fällt, wenn auch nur sehr langsam, aus Silbernitrat metallisches Silber.

T. Fairley (3) hat gefunden, dafs durch *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Urannitrat* ein gelbweifser Nieder-

(1) Am. Chemist 5, 363. — (2) Compt. rend. 90, 1087. — (3) Chem. News 32, 219.

schlag entsteht, der bei 100° getrocknet die Zusammensetzung UrO_2, H_2O besitzt. Wahrscheinlich mufs diese Formel jedoch vervielfacht werden und aus der Zersetzung durch Alkalien scheint hervorzugehen, dafs diese Verbindung eine Vereinigung von einer höheren Uranoxydationsstufe UrO_3 mit Uranoxyd Ur_2O_3 ist. Es wurden das Natron-, Kali- und Ammoniumsalz der ersteren Verbindung dargestellt.

Zur *Darstellung von Wolframmetall* mischt F. Jean (1) das feingepulverte Mineral Wolfram mit 3 Proc. kohlens. Kalk und 20 bis 30 Proc. Kochsalz und erhitzt eine halbe Stunde zur Rothgluth. Die erkaltete und gepulverte Masse hinterläfst dann beim Kochen mit Salzsäure reine Wolframsäure, die durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird. Führt man das Glühen des Gemisches von Wolfram, kohlens. Kalk und Kochsalz in einer Atmosphäre von Stickgas aus, so hinterbleibt beim Behandeln mit Salzsäure, ohne dafs Chlorentwicklung eintritt, ebenfalls Wolframsäure; ein neuer Beweis, dafs diese Oxydationsstufe schon in dem Mineral enthalten ist.

E. de Souza (2) hat auf Veranlassung von V. Merz Versuche über das *Verhalten von Amalgamen bei Temperaturen wenig oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers* angestellt. *Silberamalgam* bei der Temperatur des siedenden Schwefels bis zum constanten Gewicht erhitzt enthielt 12·61 bis 12·74 Proc. Hg, entsprechend der Formel $Ag_{12}Hg$. *Goldamalgam* hatte unter denselben Umständen 10·02 bis 10·5 Proc. Hg zurückbehalten, entsprechend Au_9Hg.

J. Schnaufs (3) hat *Beobachtungen über einige Quecksilberverbindungen* angestellt, um den Vorgang bei den sogenannten Zauberphotographieen zu erklären. Dieser Vorgang gründet sich auf die Thatsachen: 1) ein gemischter Niederschlag von AgCl und HgCl ist gegen das Licht unempfindlich; 2) ebenso das durch Sublimatlösung aus Silbernitrat gefällte

(1) Compt. rend. 81, 95. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1616. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 411.

$AgCl$; jedoch erlangt dasselbe seine Lichtempfindlichkeit durch einen Ueberschufs von Silbernitrat oder von Ammoniak sofort wieder. Schnaufs stellte dann weiter fest, 3) dafs dem durch $HgCl_2$ gefällten $AgCl$ stets eine geringe Menge einer unlöslichen Quecksilberverbindung beigemischt ist. 4) Quecksilberchlorür wird, entgegen der bisherigen Annahme, durch unterschwefligs. Natron nicht in Schwefelquecksilber, sondern in metallisches Quecksilber zum Theil verwandelt, während es sich zum andern Theil auflöst. 5) Dasselbe bildet alsdann ein krystallisirbares Doppelsalz von *unterschwefligs. Quecksilberoxydul-Natron*. Die Zauberphotographieen bestehen daher aus metallischem Quecksilber und werden als solches unter Bildung von Calomel durch Sublimatlösung augenblicklich zerstört. 6) Unter den Quecksilberhaloïdsalzen zeichnet sich das *Quecksilberjodür* durch seine besondere Eigenthümlichkeit aus, einen latenten entwicklungsfähigen Lichteindruck empfangen zu können.

V. Schwarzenbach (1) hat die *Einwirkung der Halogene und einiger Chloride auf Metallamide*, insbesondere auf *weifsen Präcipitat*, studirt. Bekanntlich tritt beim Uebergiefsen eines Gemisches von Jod und weifsem Präcipitat (2 g Präcip. und 5·04 g Jod = 5 Atome Jod auf 2 Mol. Präcip.) mit Weingeist nach einiger Zeit (nach der 35. Minute beobachtet) Explosion ein. Ersetzt man den Alkohol durch Schwefelkohlenstoff, Propylalkohol, Amylalkohol, Chloroform, Glycerin, so tritt auch nach 24 Stunden keine Explosion ein. Vermehrte man das Jod im Verhältnifs von 6 Atomen zu 2 Mol. Präcipitat, so trat bei Anwendung von Chloroform und Amylalkohol starkes Knallen innerhalb der Flüssigkeit ein, ohne dafs jedoch das Gefäfs zertrümmert wurde. Das bei der Explosion mit Alkohol sich entwickelnde Gas ist Stickstoff. Gasförmiges *Chlor* wirkt ebenfalls sehr energisch auf den weifsen Präcipitat ein. Trägt man Pulver desselben in einen mit Chlorgas gefüllten offenen Glaskolben, so erhitzt es sich nach wenigen Minuten sehr stark. ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1281.

räth in wallende Bewegung und es erfolgt entweder sofort Explosion, oder, was häufiger der Fall ist, man beobachtet eine lebhafte Feuererscheinung in Folge einer ziemlich lange anhaltenden, grün leuchtenden Flamme. Die Erscheinungen, welche *Brom* bewirkt, sind den vorigen analog. Uebergiefst man ein Gemisch von fein geriebenem *Cuprammoniumnitrat* und Jod im Verhältnifs ven 1 Mol. zu 7 Atomen mit Alkohol, so treten bald stärkere und sehwächere Explosionen innerhalb der Flüssigkeit ein, ohne dafs indefs das Gefäfs zertrümmert wird. Ebenso verhält sich *Cuprammoniumsulfat. Chlor-, Brom-* und *Jodverbindungen der Alkoholradicale* erleiden, bei gewöhnlicher Temperatur und in offenen Gefäfsen wenigstens, keine Umsetzung mit dem weifsen Präcipitat, Chloräthyl auch unter höherem Druck und bei 30° nicht. Mit *Acetylchlorid* bildet sich Acetamid und ein rother, in Alkohol löslicher Körper, welcher Quecksilber, Stickstoff und Chlor enthält. Chloracetyl und Chlorbenzoyl erhitzen sich mit Cuprammoniumsulfat besonders auf Zusatz einiger Tropfen Wasser (!) sehr stark und es entstehen Ammoniak und die entsprechenden Säuren.

F. A. Flückiger (1) hat gefunden, dafs *Jod* und *weifser Präcipitat auch in trockenem Zustande* auf einander einwirken. Mischt man 3 At. Präcipitat mit 4 At. Jod unter heftigstem Reiben zusammen, so tritt zunächst keine Veränderung ein, läfst man aber das Pulver ruhig stehen, so verpufft es nach kurzer Zeit. Die Zeitdauer bis zur Verpuffung (gewöhnlich eine Viertelstunde) ist abhängig von der Menge der Mischung, der Form der Reibschale u. s. w. Es entweicht neben Stickstoff viel Joddampf und die Wärmeentwicklung ist so beträchtlich, dafs der Rückstand sich ziemlich fest zusammengesintert zeigt. Auch beim Befeuchten der Mischung von Jod und Präcipitat mit Wasser tritt Einwirkung ein, die sich durch fortwährendes Knistern verräth. Führt man den Versuch im

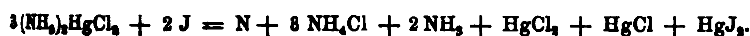
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1619.

Kolben aus, so kann man das Stickgas auffangen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :



$$9 NH_2HgCl + 12 J = 4 N + 3 NH_4Cl + 2 NH_3 + 3 HgCl_2 + 6 HgJ_2.$$

Doch treten jedenfalls intermediär noch andere Producte, z. B. Jodstickstoff auf. Auch das sogenannte *schmelzbare Präcipitat* wird durch Jod zersetzt, der Hauptsache nach vielleicht in folgender Art :



$$3(NH_3)_2HgCl_2 + 2 J = N + 3 NH_4Cl + 2 NH_3 + HgCl_2 + HgCl + HgJ_2.$$

Dagegen wirkt das Jod unter obigen Umständen auf jene gelbe Verbindung (Oxydimercuriammoniumchlorid nach Gmelin-Kraut III, 837), welche nach dem Auswaschen des weifsen Präcipitats zurückbleibt, nur sehr wenig ein. Durch *unterbromige* Säure oder Lösungen ihrer *Alkalisalze* wird der weifse Präcipitat nicht unter so lebhaft prasselnder Verpuffung zerlegt, wie durch Jod bei Gegenwart von Wasser.

Ph. Hess (1) hat ein *Doppelsalz von Kupferjodür und Quecksilberjodid* Cu_2J_2, $2 HgJ_2$ dargestellt. Eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium (im Verhältnifs von je einem Molekül) wird mit Kupfervitriol gefällt, der entstandene zinnoberrothe Niederschlag abfiltrirt und zur Entfernung von freiem Jod mit unterschwefligs. Natron ausgewaschen. Das Salz krystallisirt aus kochender Salzsäure in Blättchen. Die Farbe der Krystalle ist krapproth, wird aber beim Zerreiben schön hochroth und ändert sich bei 70° und darüber in Chocoladebraun, um beim Abkühlen unter 80° zur früheren Farbe zurückzukehren. Beim Erhitzen bis 100° ändert der Körper Zusammensetzung und Eigenschaften noch nicht; bei 150° entweicht Quecksilberjodid. Wird auf einer chemisch möglichst indifferenten Grundfläche die Verbindung, mit alkoholischem Schellackfirnifs angerieben, aufgetragen, so kann man sie als Farbenthermoskop gebrauchen, indem alle jene Stellen, wo die Temperatur 70° überschreitet, durch die Farbenveränderung angezeigt werden.

(1) Dingl. pol. J. 219, 188.

Zur *Darstellung von Zinnober* auf nassem Wege verfährt L. Raab (1) folgendermafsen. Sublimirtes Mercurochlorid (Calomel subl.) wird fein zerrieben mit einer Auflösung von unterschwefligs. Natron erhitzt, das erhaltene schwarze Schwefelquecksilber decantirt und mit einer Lösung von Schwefelleber (aus reinem Kaliumcarbonat dargestellt) übergossen. Man dampft dann unter Umrühren bis zur völligen Trockene ein und wäscht nach dem Abkühlen mit warmem Wasser bis zur gänzlichen Entfernung löslicher Stoffe. Beim Eindampfen mit der Schwefelleberlösung geht das schwarze Schwefelquecksilber in die rothe Modification über.

W. Ch. Roberts (2) hat einige *physikalische Eigenschaften der Legirungen von Silber und Kupfer* studirt. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte derselben wurde in die geschmolzene Legirung ein gufseiserner Cylinder getaucht und dieser im Momente, wo die Legirung zu erstarren begann, herausgezogen und ins Calorimeter gebracht. Den Schmelzpunkt des Silbers hatte bereits Becquerel zu 1040° gefunden, den des Kupfers nimmt Roberts nach v. Riemsdigk zu 1330°, da die calorimetrische Bestimmung für denselben keinen genauen Werth ergab. Die Schmelzpunkte der dazwischen liegenden Legirungen wurden in einer Curve dargestellt, aus der man ersieht, dafs der Schmelzpunkt vom Silber angefangen zuerst schnell sinkt, bei einem Silbergehalt von 70 bis 60 Proc. sein Minimum erreicht, um dann mit zunehmendem Gehalt an Kupfer langsam bis 1330° zu steigen. Eine von Matthiessen bestimmte Curve der elektrischen Leitungsfähigkeit der Legirungen zeigt gleichfalls ihre tiefste Stelle bei demselben Procentgehalt, wie die Curve der Schmelzpunkte. — Die Saigerungserscheinungen, die bei gröfseren Blöcken beobachtet werden, sind durch ungleichmäfsige Abkühlung der Massen bedingt. In cubischen Behältern wurden 5 Legirungen verschiedener Zusammensetzung geschmolzen, ent-

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 39. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 349 u. 481; N. Arch. ph. nat. **52**, 287; Chem. News **31**, 143; Dingl. pol. J. **218**, 179.

weder schnell oder langsam abgekühlt und dann an den verschiedensten Stellen auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die schnelle Abkühlung hatte bei einer bestimmten Legirung eine Differenz zwischen den inneren und äufseren Partien von 12·8 Tausendsteln erzeugt, während die langsame Abkühlung nur eine Differenz von 1·4 pro Tausend ergab. Die Legirung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt gab bei langsamer Abkühlung eine Differenz der oberen und unteren Theile im Betrage von 21·1 auf Tausend. Wie bekannt lehren die Erfahrungen, dafs in allen Legirungen, welche weniger als 71·89 Proc. Silber enthalten, die äufseren Theile reicher sind als die inneren. Die Curve der Schmelzbarkeit zeigt, dafs die Legirungen, welche weniger als 35 Proc. Silber enthalten, höhere Schmelzpunkte haben, als andere Legirungen von Silber und Kupfer oder als reines Silber. Es scheint hiernach, dafs die Saigerung nicht in einem Herausfallen der am wenigsten schmelzbaren Legirung, welche in einer Masse von Silber und Kupfer vorhanden ist, besteht; denn wenn dem so wäre, müfsten die äufseren Theile in allen Fällen weniger reich an Silber sein, als die Mitte. — Die *Dichte des reinen Silbers* fand Roberts für den festen Zustand 10·57, für den flüssigen 9·4612. Die Dichte einer Legirung von 718·33 Th. Silber und 281·07 Kupfer ergab sich zu 9·0554, ber. 9·9045.

W. A. Ross (1) bespricht die *Verflüchtigung des Silbers als Oxyd* beim Erhitzen (pyroxydation of silver).

Kusminsky (2) hat eine Untersuchung über die *Einwirkung von Silberoxyd auf Chlor-, Brom- und Jodlithium* ausgeführt.

R. Böttger (3) beschreibt von Neuem die *Darstellung von Silbersuperoxyd* durch Elektrolyse einer Höllensteinlösung.

E. v. Bibra (4) hat eine *Untersuchung über die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte* und über *Silberchlorür* mitgetheilt.

(1) Chem. News **32**, 88. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 263 (Corresp.). Original russisch, in der Corresp. nichts weiter angegeben. — (3) N. Rep. Pharm. **24**, 563. — (4) J. pr. Chem. [2] **12**, 39; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 741; N. Rep. Pharm. **24**, 668.

Reines Silberchlorür wird nur erhalten durch Behandeln von citronens. Silberoxydul mit Salzsäure. Das citronens. Silberoxydul entsteht durch Behandlung des Oxyds mittelst gewaschenem und getrocknetem Wasserstoff bei 100°. Das Silberchlorür ist ein schwarzes Pulver, in Ammoniak zum gröfseren Theil löslich, der Rest löst sich in Salpetersäure. Ebenso ist der beim Behandeln mit Salpetersäure hinterbleibende Rest löslich in Ammoniak. Cyankalium wirkt ebenfalls lösend, Schwefelsäure löst etwa 2 Proc., Essigsäure und Kali sind ohne Einwirkung. Die Analyse des Silberchlorürs führte zu der Formel Ag_4Cl_3. Das durch Einwirkung des Lichts geschwärzte Chlorsilber darf nach Bibra nicht als Silberchlorür betrachtet werden.

G. F. Rodwell (1) hat *Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften des Jodsilbers* angestellt. Er gelangte zu folgenden Resultaten : 1) Jodsilber existirt in drei allotropen Modificationen. Bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt und 116° bildet es eine plastische, zähe, durchsichtige Masse von röthlicher Farbe, bei Temperaturen unter 116° ist es brüchig, opaq, grünlichgrau, krystallinisch und wird es geschmolzen und dann in kaltes Wasser gegossen so bildet es eine brüchige amorphe gelbe Masse. 2) Bei ungefähr 116° besitzt das Jodsilber die gröfste Dichtigkeit, gerade in dem Moment, bevor es von dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht. 3) Beim Erkalten von geschmolzenem Jodsilber tritt im Moment des Erstarrens eine beträchtliche Contraction ein, unter diesem Punkt erfolgt aber regelmäfsige Contraction wie bei den festen Körpern im Allgemeinen, bis zu 116°, wobei plötzliche und heftige Ausdehnung eintritt, indem jetzt Uebergang vom amorphen in den krystallinischen Zustand erfolgt. Unter dieser Temperatur wird der Contractionscoëfficient mit sinkender Temperatur kleiner.

S. Kern (2) stellt *Silberalaun* $Ag_2Al_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ durch Verdunsten der gemischten Lösungen gleicher Moleküle

(1) Chem. News **31**, 4. — (2) Chem. News **31**, 209.

von Silbersulfat und Aluminiumsulfat dar. Dieses Salz ist schon früher von Church (1) dargestellt und beschrieben worden.

R. Heumann (2) und R. Schneider (3) streiten sich um die Priorität ihrer Versuche über die *Einwirkung von Silbernitrat auf Halbschwefelkupfer* (4).

S. Kern (5) hat durch Auflösen von Silbercarbonat in Ammoniak und Fällen mit absolutem Alkohol ein *Ammonium-Silbercarbonat* von der Zusammensetzung Ag_2CO_3, 4 NH_3 dargestellt. Frisch gefällt ist es ein graues, nach dem Trocknen ein dunkleres Pulver. Bei 80° beginnt Ammoniakentwicklung, welche bei 100° wieder aufhört. In Ammoniak ist das Salz löslich und scheidet sich beim Verdunsten des letzteren in nadelförmigen, unregelmäfsig geformten Krystallen aus. Beim Zusammenbringen mit Ammoniak färbt es sich, bevor es sich löst, tief schwarz.

S. Kern (6) hat gefunden, dafs bei der Einwirkung von *Rhodankalium* auf *Chlorgoldnatrium* bei geringem Erwärmen ein orangefarbener Niederschlag entsteht.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (7) haben *das spec. Gew. von Platin und Iridium* und *deren Legirungen* sehr genau festgestellt. Um das Platin völlig frei von Iridium und Rhodium zu erhalten wurde es mit dem sechs- bis zehnfachen Gewicht Blei geschmolzen, die erkaltete Masse mit Salpetersäure behandelt und der Rückstand mit verdünntem Königswasser übergossen. Es ging dann Blei, Platin und etwas Rhodium in Lösung, während eine krystallisirte Legirung von Iridium, Ruthenium und Eisen zurückbleibt. Die Platinlösung wurde dann mit Salmiak ausgefällt. Soll der Platinsalmiak ganz frei von Rhodium sein, so ist es nöthig ihn in höchst fein vertheiltem Zustande zu fällen, so dafs er amorph und fast weifs ist. Zuletzt wird er mit durch Salzsäure angesäuertem

(1) Jahresber. f. 1864, 286; vgl. Chem. News **31**, 223. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 534; Pogg. Ann. **155**, 477. — (3) Pogg. Ann. **154**, 296. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 276. — (5) Chem. News **31**, 231. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1684. — (7) Compt. rend. **81**, 839.

Wasser ausgewaschen. Das Platin wird zuletzt im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse geschmolzen, und werden, sobald es in Flufs, die Hähne plötzlich geschlossen, so dafs es von der Oberfläche aus erkaltet. Es wurde so die gröfste Dichte erhalten. Das Iridium war völlig frei von Ruthenium, welches letztere Metall in der geeigneten Weise als Ruthensäure verflüchtigt wurde. Es wurde wie das Platin, nur unter Anwendung reinen Wasserstoffs statt Leuchtgases, geschmolzen. Das spec. Gew. des Platins ergab sich zu 21·504 (ohne Correction). Bei anderen Bestimmungen schwankte es zwischen 21·48 und 21·50. Das spec. Gew. des Iridiums ergab sich zu 22·421. Die spec. Gew. der Legirungen von Platin und Iridium waren :

Pt	Ir	spec. Gew.
90	10	21·615
85	15	21·618
66·67	33·3	21·874
5	95	22·384.

H. Sainte-Claire Deville (1) bespricht den *Eisengehalt der Platinerze.* Er hat von Iridium und Eisen nachgewiesen, dafs diese sich schon bei sehr niedriger Temperatur verbinden und es ist auch ein gleiches für Platin und Eisen wahrscheinlich.

B. Delachanal und A. Mermet (2) haben gefunden, dafs wenn man eine *Platinchlorid*lösung mit *Zinnchlorür* versetzt, stark mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt, ein brauner Niederschlag entsteht, welcher dem *Cassius-Purpur analog ist.* Der Niederschlag wird auch erhalten, wenn man eine Zinnplatte in eine Platinchloridlösung bringt. Er hat bei 160° getrocknet die Zusammensetzung :

	1.	2.
O	28·51	27·31
Sn	60·00	55·50
Pt	11·49	17·19
	100·00	100·00.

(1) Compt. rend. 80, 589. — (2) Compt. rend. 81, 370; Bull. soc. chim. [2] 24, 435.

Die Verbindung ertheilt dem Glasflufs eine graue Farbe. Bei 100° verliert sie Wasser, beim Glühen Sauerstoff. Mit Alkalicarbonat geschmolzen bildet sich ein Stannat und metallisches Platin.

S. Kern (1) will durch Vermischen von wässrigen Lösungen von *Palladiumchlorid* oder -nitrat und *Sulfocyankalium* oder -ammonium ein lösliches *Palladiumsulfocyanat* erhalten haben. Die Lösung dieses Salzes giebt mit alkoholischer Jodlösung keine Reaction.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (2) haben beobachtet, dafs *Rutheniumsäure-Anhydrid* beim Erhitzen auf 108° unter heftiger Explosion zerfällt. Es entstand dabei ein dicker schwarzer Rauch, als ob Terpentinöl verbrannt wäre und es war ein sehr starker Ozongeruch wahrzunehmen. Umgekehrt entsteht auch Rutheniumsäureanhydrid beim Erhitzen von Ruthenium im Knallgasgebläse. Auch hierbei entsteht Ozon. Erhitzt man Rutheniumoxyd im Sauerstoffstrom auf eine Temperatur etwas höher als die des schmelzenden Kupfers, so geht es in sehr schön ausgebildete Krystalle über. Wahrscheinlich bildet sich dabei vorübergehend Ruthensäureanhydrid.

(1) Chem. News **32**, 242. — (2) Compt. rend. **80**, 457; Ann. chim. phys. [5] **4**, 537.

Organische Chemie.

Allgemeines.

L. Pasteur (1) betont den *Unterschied zwischen organischen Naturproducten und künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen*, der sich besonders daraus ergäbe, dafs die letzteren Körper sämmtlich inactiv gegen das polarisirte Licht sich erwiesen.

Cyanverbindungen.

E. Loughlin (2) empfiehlt zur Darstellung fast chemisch reinen *Cyankaliums* (97 bis 99 Proc.) das gewöhnliche, 65 bis 88 procentige Salz mit Schwefelkohlenstoff auszuziehen, welcher das reine Cyanat auflöst und die Verunreinigungen zurückläfst. Für eine gute Ausbeute an Rohproduct (Liebig's Cyankalium) sind trockene und reine Materialien unerläfslich.

G. Bong (3) berichtet über eine neue Klasse von *Ferrocyanverbindungen*. Wenn man auf Ferrocyankalium Chlorsäure einwirken läfst (chlors. Kalium und Schwefelsäure), indem man

(1) Compt. rend. **81**, 128. — (2) Am. Chemist **5**, 396. — (3) Bull. soc. chim. [2] **24**, 268.

gegen Ende der Operation erwärmt, so bildet sich unter Entbindung eines Gases eine schwarze Masse. Dieselbe wird zur Reinigung in Wasser gelöst, mit kohlens. Natrium neutralisirt und wird die Lösung verdampft. Nach dem Auskrystallisiren des schwefels. Natriums verdunstet man die syrupdicke Flüssigkeit im Vacuum, wodurch schwarze Krystalle erhalten werden, welche sich in Wasser mit tief violetter Farbe lösen, in Alkohol aber nicht löslich sind. Der neue Körper besitzt vielleicht die Formel : $(CN)_{12}\overset{II}{Fe}_4K_4$; mit Metallsalzen giebt er schmutziggrüne Niederschläge und durch Salpetersäure wird er in Nitroprussidsalz verwandelt.

A. Atterberg (1) hat einige neue *Ferrocyanmetalle* dargestellt. — *Molybdänferrocyanür* $\left(\left.\begin{matrix}3\,MoO_2\\K_2\end{matrix}\right\}2\,Fe(CN)_6 + 2\,MoO_3 + 20\,H_2O\right)$ ist ein braunes Präcipitat. Ein ähnliches Salz der Formel $\left.\begin{matrix}MoO_2\\K_6\end{matrix}\right\}2\,Fe(CN)_6 + 2\,MoO_3 + 12\,H_2O$, durch Anwendung eines Ueberschusses von Ferrocyankalium bei der Darstellung gewonnen, ist ein bräunliches, in Wasser lösliches Pulver. — *Uranferrocyanür* $\left(\left.\begin{matrix}3\,UrO_2\\K_2\end{matrix}\right\}2\,Fe(CN)_6 + x\,H_2O\right)$ bildet ein bräunliches Pulver. Wird bei der Darstellung ein Ueberschufs von Ferrocyankalium angewendet, so entsteht ein Salz von folgender Formel : $\left.\begin{matrix}5\,UrO_2\\K_6\end{matrix}\right\}4\,Fe(CN)_6 + x\,H_2O$. — *Vanadiumferrocyanür* $\left(\left.\begin{matrix}5\,VO\\K_6\end{matrix}\right\}4\,Fe(CN)_6 + 60\,H_2O\right)$, ist ein grünliches, bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ferrocyankalium entstehendes Präcipitat ; die Verbindung $2\,VO,\ Fe(CN)_6 + 11\,H_2O$ bildet sich umgekehrt bei Gegenwart eines Ueberschusses von vanads. Kalium und besteht aus einem gelblichgrünen Pulver. — *Niobiumferrocyanür* $\left(\left.\begin{matrix}5\,NbO\\9\,K\end{matrix}\right\}6\,Fe(CN)_6 + 10\,H_2O\right)$ ist eine

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 355.

bräunliche Substanz. — *Titanferrocyanür*, 1. $\left.\begin{matrix}3\,TiO\\K_2\end{matrix}\right\}$ $2\,Fe(CN)_6$ + $23\,H_2O$ und 2. $\left.\begin{matrix}11\,TiO\\K_2\end{matrix}\right\}$ $6\,Fe(CN)_6$ + $110\,H_2O$ bilden Niederschläge, der erstere von gelblichbrauner, der zweite von brauner Farbe. — *Zinnferrocyanür* $\left(\left.\begin{matrix}Sn_{10}\\K_4\end{matrix}\right\}11\,Fe(CN)_6 + 230\,H_2O\right)$ ist eine weifse Masse. — *Antimonferrocyanür* (Sb_4, $3\,Fe(CN)_6$ + $25\,H_2O$) stellt ein weifses, und *Wismuthferrocyanür* $\left(\left.\begin{matrix}Bi\\K\end{matrix}\right\}Fe(CN)_6 + 7\,H_2O\right)$ ein gelbliches Präcipitat dar.

Zd. H. Skraup (1) theilt vorläufige Versuche über die *Einwirkung von Halogenen auf Ferricyankalium* mit. Durch chlors. Kalium nnd Salzsäure scheint aus dem letzteren derselbe Körper zu entstehen. wie er von Städeler (2) früher mittelst Jod erhalten wurde.

Nach Versuchen von Skraup (3) entsteht das *lösliche Berlinerblau* von der Formel $K_2\overset{II}{Fe_2}(\overset{VI}{Fe_2})(CN)_{12}$ einerseits aus dem gelben Blutlaugensalz durch Ferri-, andererseits aus dem rothen Blutlaugensalz durch Ferroverbindungen. Dasselbe erzeugt mit Ferrosalz einen Niederschlag von *Turnbull's Blau*.

L. Barth (4) erhielt durch Wechselzersetzung zwischen Ferrocyanwasserstoff und Tetramethylammoniumhydroxyd einen Körper von der Formel $Fe(CN)_2$, $[(CH_3)_4N(CN)]_4$, das *Tetramethylammoniumeisencyanür*. Die betreffenden Substanzen werden in wässeriger Lösung zusammengebracht und die entstandene Verbindung verdunstet man im Vacuum über Schwefelsäure. Der neue Körper krystallisirt in blätterig-körnigen Massen und enthält lufttrocken 13 Mol. Krystallwasser, welche letztere successive durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Trocknen bei 100 bis 140° bis auf 2 Mol. entfernt werden können. Diesen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1503. — (2) Jahresber. f. 1869, 328. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1019 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1484.

Rest an Krystallwasser verliert das Salz erst bei einer Temperatur über 140°, aber unter Zersetzung. Rein und wasserfrei zugleich ist es daher nicht zu erhalten.

G. Bong (1) beschreibt eine rothe *Ferrocyankupferverbindung* von der Formel $(CN)_8H_8O_4FeCu$, die Er auf folgende Weise darstellt. Zu einer sauren Kupfersalzlösung wird so lange Cyankalium gefügt, bis die anfänglich entstandene Rosafärbung völlig verschwunden ist und darauf eine saure Eisenlösung zugetröpfelt. Kohlens. Ammonium entzieht dem entstandenen, Berlinerblau enthaltenden Niederschlage Cyankupfer und das färbende Princip, welche letztere aus der alkalischen Lösung durch eine Säure abgeschieden werden können. Dem neuen Präcipitat entzieht man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und entfernt das letztere mittelst kohlens. Blei. Die so erhaltene purpurfarbene Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Eisen- sowie Bleisalze nicht, durch Zink-, Kupfer-, Quecksilber-, Silbersalze aber völlig gefällt werden kann, liefert mittelst essigs. Kupfer eine Verbindung der oben erwähnten Zusammensetzung. Die kupferfreie Farbstofflösung giebt ein im Vacuum zu trocknendes rothes Ammoniaksalz; wässerige kochende Lösungen von Alkalien zersetzen sie eben so wenig, wie schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff; dagegen wird sie von Salpetersäure, Chlor oder Quecksilberoxyd rasch zersört.

P. T. Clève (2) beschreibt einige Doppelsalze aus *Quecksilbercyanid und Sulfocyanaten*. — $Hg(CN)_2$, KCNS, weiſse glänzende luftbeständige, in heiſsem Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Hg(CN)_2$, NH_4CNS gleicht dem vorhergehenden Salze. — $Hg(CN)_2$, NaCNS + $2H_2O$, farblose Nadeln, welche das Krystallwasser an der Luft verlieren. — $2Hg(CN)_2$, $Ba(CNS)_2$ + $4H_2O$, vier- oder sechseckige perlmutterglänzende Tafeln, welche in heiſsem Wasser löslich und luftbeständig sind. — $2Hg(CN)_2$, $Sr(CNS)_2$ + $4H_2O$, dünne perlmutterglänzende Ta-

(1) Compt. rend. **80**, 559; Bull. soc. chim. [2] **23**, 281. — (2) Bull. soc. chim. [2] **23**, 71.

feln, welche 2 Mol. Wasser an der Luft verlieren. — $2 Hg(CN)_2$, $Ca(CNS)_2 + 8 H_2O$, grofse tafelförmige Krystalle, welche über Schwefelsäure 5 Mol. und die übrigen 3 Mol. Wasser bei 130 bis 140° verlieren. — $2 Hg(CN)_2$, $Mg(CNS)_2 + 4 H_2O$, luftbeständige Nadeln. — $2 Hg(CN)_2$, $Zn(CNS)_2 + 4 H_2O$, kleine wenig lösliche, luftbeständige Prismen. — $2 Hg(CN)_2$, $Zn(CNS)_2 + 3 NH_3$, glänzende Nadeln, die weder an der Luft noch bei 100° Ammoniak verlieren, aber durch Wasser unter Bildung eines weifsen Präcipitates zersetzt werden. — $2 Hg(CN)_2$, $Cd(CNS)_2 + 4 H_2O$, kleine, in heifsem Wasser lösliche, luftbeständige Krystalle. — $2 Hg(CN)_2$, $Mn(CNS)_2 + 4 H_2O$, kleine wenig lösliche Nadeln. — $2 Hg(CN)_2$, $Fe(CNS)_2 + 4 H_2O$, kleine, hexagonale, grünliche Tafeln. — $2 Hg(CN)_2$, $Co(CNS)_2 + 4 H_2O$, gelbe spitze, in heifsem Wasser ziemlich lösliche Nadeln, die bei 110° ihr Krystallwasser verlieren und dabei eine blaue Farbe annehmen. — $2 Hg(CN)_2$, $Ni(CNS)_2 + n H_2O$, amorphes, grünliches Präcipitat. — $2 Hg(CN)_2$, $Cu\langle{2 NH_3CNS \atop 2 NH_3CNS}$, glänzende, dunkelblaue Tafeln, welche durch Wasser zersetzt werden.

N. O. Holst (1) berichtet im Anschlusse an Seine früheren (2) Mittheilungen über ein so benanntes *Platinsesquicyanid* von der Formel : $10 Sr(CN)_4Pt + (CN)_4PtSrJ_2$ *(Jodplatinidplatocyanstrontium)*.

A. Chichester (3) bedient sich folgender Methode für die Darstellung von *cyans. Kalium.* 4 Th. trockenes Ferrocyankalium werden mit 3 Th. zweifach-chroms. Kalium gemengt und allmählich in einen schwachroth glühenden Tiegel eingetragen. Nach der Einwirkung wird das Product mit Alkohol ausgezogen.

A. Fleischer (4) beschreibt einige *Doppelsalze des Rhodanammoniums.* — *Quecksilberammoniumrhodanid*, wahrscheinlich $4 HgC_2N_2S_2 + 6 H_3N + 2 H_2O$, entsteht durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in eine heifse wässerige Rhodan-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 124 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1874, 298. — (3) Chem. News 32, 99. — (4) Ann. Chem. 179, 225.

ammoniumlösung. Die heifs und rasch filtrirte Lösung setzt tafelförmige Krystalle von obiger Zusammensetzung ab, welche mit Wasser gekocht in *Quecksilberoxyrhodanid* ($Hg_4C_2N_2S_2O_3$) zerfallen. Letzteres zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig. Löst man dasselbe in Rhodanammonium oder erwärmt Rhodanquecksilber mit einer wässerigen Lösung von Rhodanammonium, so wird in jedem Falle *Rhodanquecksilberrhodanammonium* gebildet. Dieses Doppelsalz besteht aus monoklinen Prismen von der Formel : $HgC_2N_2S_2 + (NH_4CNS)_2$. — *Rhodansilberrhodanammonium* ($AgCNS) + NH_4CNS$) kann in ähnlicher Weise wie das Quecksilberrhodanid mittelst Silberoxyd erhalten werden; es krystallisirt in weifsen glänzenden Nadeln. — *Zinkammoniumrhodanid* $\left(Zn\langle{H_3NCNS \atop H_3NCNS}\right)$ stellt man aus Zinkoxyd und Rhodanammonium dar.

A. Fleischer (1) berichtet über *Dithiocyansäure*. Dieselbe ist polymer mit der Rhodanwasserstoffsäure, besitzt die Formel $C_2N_2S_2H_2$ und bildet sich aus der Persulfocyansäure durch Einwirkung entweder von alkoholischem oder von wässerigem Kali. Im ersteren Falle fällt das Kaliumsalz der neuen Säure aus und der zugleich bei der Reaction auftretende freie Schwefel bleibt in Lösung; im zweiten Falle findet das Umgekehrte statt. *Dithiocyans. Kalium* $C_2N_2S_2K_2 + H_2O$ krystallisirt in monoklinen Prismen, welche in absolutem Alkohol nicht, in Wasser dagegen reichlich löslich sind und bei 170° schmelzen. Aus diesem Salze wird die freie Säure durch Schwefelsäure allmählich in Form eines dunkelgelben, festen amorphen Körpers abgeschieden, der durch Alkohol oder heifses Wasser gelöst werden kann, aber im letzteren Falle nur unter Zersetzung. *Dithiocyans. Baryum* $BaC_2N_2S_2 + 2\,H_2O$ krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser leicht löslich. Das *Kupfersalz* ist ein braunrothes, das *Bleisalz* sowie das *Silbersalz* ein citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Ein *Doppelsalz*

(1) Ann. Chem. 179, 204.

von der Formel $KAgC_2N_2S_2$ kann in Form blafsgelber, mikroskopischer Schüppchen erhalten werden. Der *Aethyläther* $(C_2H_5)_2C_2N_2S_2$ wird aus dem Kaliumsalz der Säure mittelst Bromäthyl bereitet und besteht aus einer dicklichen rothbraunen, nicht unzersetzt flüchtigen Flüssigkeit.

P. Miquel (1) beschreibt einige *Verbindungen von Rhodan mit Säureradicalen.* — *Rhodanacetyl* ($CNS-C_2H_3O$) bildet sich durch gelindes Erwärmen einer Mischung von Acetylchlorid und Bleirhodanat. Der neue Körper besteht aus einer farblosen, an der Luft allmählich sich röthenden, die Augen heftig angreifenden Flüssigkeit, welche bei 16° das spec. Gew. 1·151 besitzt und bei 131 bis 132° siedet. Mit Aether sowie Alkohol ist er mischbar. — *Rhodanbenzoyl* ($CN-S-C_7H_5O$) erhält man auf ähnliche Weise, wie das Rhodanacetyl aus Benzoylchlorid und Bleirhodanat, wenn man die Einwirkungstemperatur auf 150° steigert. Dasselbe ist eine fast farblose Flüssigkeit, welche bei ihrem Siedepunkte sich zersetzt und im Vacuum zwischen 200 und 205° destillirt. Es besitzt einen scharfen, bittermandelölähnlichen Geruch und das spec. Gew. 1·197 bei 16°. — Beide Rhodanverbindungen zerlegen sich mit Wasser der Art, dafs ein Theil derselben zu Rhodanwasserstoff und der dem Radical entsprechenden Säure wird, ein anderer Theil zu Kohlenoxysulfid und dem Amid der letzteren sich umformt.

G. Gerlich (2) erhielt *Pseudopropylrhodanür* (C_3H_7SCN) als Nebenproduct bei der Bereitung von künstlichem Senföl. Dasselbe ist eine zwischen 152 und 153° siedende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 0·989 bei 0° und 0·974 bei 15°, welche sich durch siedendes Wasser unter Bildung von *Pseudopropylsulfhydrat* zerlegt und durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) vollständig in den letzteren Körper und Blausäure gespalten wird. Conc. Schwefelsäure verwandelt das Rhodanür in *Carbonyldisulfodipseudopropyl* $CO(SC_3H_7)_2$, einen widerlich

(1) Compt. rend. **81**, 1209. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 650; Ann. Chem. **178**, 80; Arch. Pharm. [3] **7**, 124.

lauchartig riechenden Aether; mit Schwefelwasserstoff behandelt giebt es *Persulfopseudopropylurethan* $\left(CS\begin{cases}SC_3H_7\\NH_2\end{cases}\right)$, welches letztere aus Alkohol und Aether in prachtvoll seideglänzenden rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkte 97° krystallisirt. — Gerlich (1) stellte auch das Isomere des Allylsenföls, das *Rhodanallyl* (C_3H_5-S-CN), dar durch Abänderung der bei der Darstellung des künstlichen Senföls üblichen Vorschriften (siehe den folgenden Artikel). Man löst zu dem Ende 1 Th. Rhodanammonium (statt Rhodankalium) in 3 Th. 90procentigem Alkohol and fügt der durch Eis gekühlten Lösung die theoretisch zur Reaction erforderliche Menge Allylbromür hinzu. Mittelst Eiswasser scheidet man sodann aus der alkoholischen Lösung das Rhodanallyl in Form einer farblosen, am Lichte allmählich gelb werdenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Flüssigkeit ab. Dieselbe verwandelt sich schon bei warmer Sommertemperatur allmählich in Senföl; durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Blausäure und Allylsulfhydrat gespalten, welches letztere aus der Analyse der perlmutterglänzenden, in kochendem Alkohol schwer löslichen Blättchen erkannt wurde, in die es vermittelst Sublimatlösung übergeführt werden kann und welche die Zusammensetzung $(C_3H_5S)_2Hg, HgCl_2$ besitzen.

O. Billeter (2) hat das Isomere des Allylsenföls, das *Rhodanallyl*, gleichfalls erhalten (siehe den vorhergehenden Artikel) und zwar auf ähnliche Weise wie das Rhodanphenyl (3), durch Einwirkung von Chlorcyan auf das Bleisalz des Allylsulfhydrats. Das Salz wurde zwölf Stunden lang mit einer wasserfreien ätherischen Lösung von Chlorcyan in Berührung gelassen; von der nun erhaltenen Masse wurde das Flüssige abfiltrirt und verdunstet. Das verbliebene Oel besteht aus fast reinem Rhodanallyl, welches indessen durch Destillation nicht gereinigt werden kann, weil es bei derselben sich in Allylsenföl verwandelt (siehe

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 650; Ann. Chem. **178**, 80; Arch Pharm. [3] **7**, 124. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 464 u. 820 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1874, 301.

den vorhergehenden Artikel). Durch Kaliumsulfhydrat wird das Rhodanallyl in Rhodankalium und Allylmercaptan zerlegt. Durch Natriumamalgam entsteht daraus *Isocyanallyl* unter Bildung von Einfach-Schwefelnatrium. — Das von Billeter entdeckte und oben erwähnte *Rhodanphenyl* verhält sich gegen Natriumamalgam dem Rhodanallyl *nicht* analog (1). Die Substanzen wirken vielmehr nach folgender Gleichung aufeinander: $2(C_6H_5.S.CN) + Na_2 = 2NaCN + (C_6H_5\text{-}S)_2$ und zwar am besten bei einer Temperatur von 120°. — *Rhodannaphtyl* hat O. Billeter (2) aus β-Naphtalinsulfosäure (3) erhalten. Letztere wird zu dem Zwecke in das Natriumsalz, sodann mit Phosphorpentachlorid in das β-Naphtalinsulfochlorid verwandelt und endlich mit Zinn und Salzsäure zu *Naphtylsulfhydrat* reducirt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Krystallschuppen, schmilzt bei 75° und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_7SH$. Aus diesem entsteht das Bleisalz $(C_{10}H_7S)_2Pb$, wenn es in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat versetzt wird und aus dem Bleimercaptid erhält man durch Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan (siehe Rhodanphenyl) das Rhodannaphtyl. Das letztere ist ein geruchloser, bei 35° schmelzender Körper, welcher bei seinem Siedepunkte sich vollständig zersetzt. Kaliumsulfhydrat bildet aus ihm β-Naphtylmercaptan und Rhodankalium; durch conc. Salzsäure wird er unter Wasseraufnahme in β-Naphtylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak gespalten; mit Natriumamalgam auf 150 bis 160° erhitzt liefert er *β-Naphtyldisulfid* und Cyannatrium. Das Disulfid bildet kleine, zu Büscheln gruppirte Nadeln, welche bei 132° schmelzen.

J. Uppenkamp (4) stellte aus dem Jodid des secundären Hexylalkohols das *β-Hexylrhodanür* auf die Weise dar, daſs Er gleiche Theile des Alkohols und Rhodankaliums, welches letztere vorher in möglichst wenig Aethylalkohol gelöst war, auf dem Wasserbade am Rückfluſskühler eine Stunde lang kochen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 462. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 463. — (3) Merz und Weith, Jahresber. f. 1870, 752. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 55.

liefs. Durch Wasser wird der neue Körper ausgefällt und bildet derselbe nach dem Trocknen und Rectificiren eine zwischen 206 und 207·5° siedende Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. — Das Isomere dieses Rhodanürs, das *β-Hexylsenföl*, entsteht aus dem *β-Hexylamin* nach der Hofmann'schen (1) Methode und besteht aus einer zwischen 197 und 198° siedenden farblosen Flüssigkeit von 0·9253 spec. Gew. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird dieselbe wieder in das Amin übergeführt, unter Abscheidung von Schwefel. Letzteres siedet bei 116° und ist eine farblose Flüssigkeit, welche mit Salzsäure eine in schönen Blättchen krystallisirende Chlorwasserstoffverbindung, mit Platinchlorid und Salzsäure goldgelbe Blättchen eines Platindoppelsalzes liefert.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe.

G. Bruylants (2) beschreibt die Darstellung einiger *acetylenartiger Kohlenwasserstoffe* nach zwei allgemeinen Methoden, nämlich einerseits mittelst der entsprechenden Aldehyde, andererseits der Ketone. Dieselben führt man zu dem Ende (nach einem Verfahren von L. Henry) in die Chloride (mit der Gruppe $CHCl_2$ resp. CCl_2) über durch Phosphorpentachlorid und entzieht den letzteren 2 Mol. Chlorwasserstoff mit Hülfe von Kaliumhydroxyd. Statt des Phosphorpentachlorids läfst sich bezüglich der Aldehyde auch Phosphorpentabromid anwenden; bezüglich der Ketone ist aber das letztere nicht zweckmäfsig. *Isopropylacetylen* [$(CH_3)_2$=CH-C≡CH], aus Baldriansäurealdehyd gewonnen, stellt eine bei 37° siedende sehr bewegliche Flüssigkeit dar, von knoblauchartigem Geruch und dem spec. Gew. 0·652 bei 11°. Mit Brom verbindet es sich zu einem Dibromid, welches unter Zersetzung bei 175°, und einem Tetrabromid, wel-

(1) Jahresber. f. 1874, 810, Anm. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 406 u. 410.

ches unter derselben Erscheinung bei 275° siedet. Aus ammoniakalischer Silber- sowie Kupferlösung scheidet es Körper von der Formel C_5H_7Ag resp. C_5H_7Cu, H_2O ab. Die Silberverbindung ist eine weifse, an der Luft sich rasch färbende, die Kupferverbindung eine gelbe Substanz. Die Zwischenproducte bei der Darstellung des Isopropylacetylens, das *Amylidendi-* und *monobromid* sind farblose Flüssigkeiten, von denen die erstere bei 170°, das zweite von 110 bis 111° siedet. Letztere ist isomer mit dem durch Reboul (1) erhaltenen Monobromamylen. — *Oenanthyliden* (CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C≡CH) vom Siedepunkte 100 bis 110°, früher von Limpricht und Rubien (2) beschrieben, wurde aus dem Oenanthylaldehyd erhalten und in seinem Verhalten gegen ammoniakalische Kupfer- sowie Silberlösung als acetylenartig erkannt. Das bei der Reaction als Nebenproduct entstandene *Monobromönanthylen* ($C_7H_{13}Br$) siede bei 165° und besteht aus einer farblosen, durchdringend riechenden Flüssigkeit. Ein Crotonylen aus Butylaldehyd hat Bruylants ebenfalls darzustellen versucht, allein bis jetzt nur auf dem Wege dazu das *Butylendichlorid* ($C_4H_8Cl_2$) und das *Butylenmonochlorid* (C_4H_7Cl) erhalten. Ersteres ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, vom spec. Gew. 4·31, welche bei 108 bis 110° ohne Zersetzung siedet. Letzteres besitzt ähnliche Eigenschaften, aber den Siedepunkt bei 65° und ist leichter als Wasser. — *Aethylacetylen* (CH_3-CH_2-C≡CH) entsteht aus Methyläthylketon durch Phosphorpentachlorid und später alkoholisches Kali. Nach Bruylants ist es identisch mit dem Crotonylen (3) (Siedepunkt 20 bis 24°), obwohl die Bromderivate von denjenigen des letzteren verschieden sind. *Dibromäthylacetylen* ($C_4H_6Br_2$) besteht aus einem flüssigen, *Tetrabromäthylacetylen* ($C_4H_6Br_4$) aus einem festen, krystallinischen, in Alkohol, Aether, sowie Schwefelkohlenstoff löslichen Körper, welcher letzterer bei 105° ohne vorher zu schmelzen subli-

(1) Jahresber. f. 1864, 506. — (2) Jahresber. f. 1866, 533. — (3) Caventou, Jahresber. f. 1863, 506.

mirt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die *Silberverbindung* des Aethylacetylens (C_4H_5Ag, H_2O) bildet ein weifses, am Lichte sich bald bräunendes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver. Die *Kupferverbindnng* ist ein gelbes Pulver. Beide Salze zersetzen sich leicht an der Luft. — *Orthopropylacetylen* (CH_3-CH_2-CH_2-C≡CH) aus Methylpropylketon stellt eine bewegliche, farblose, lauchartige Flüssigkeit vor, mit dem Siedepunkte 48 bis 49°. Die *Silberverbindung* desselben (C_5H_7Ag) besteht aus einem weifsen, die *Kupferverbindung* (C_5H_7Cu, H_2O) aus einem gelben Pulver, welche beide an der Luft leicht zersetzt werden. Die Zwischenproducte bei der Reaction von Methylpropylketon gegen Phosphorpentachlorid sind das *Methylchlorobutyryl* ($C_5H_{10}Cl_2$) (1) und das *Monochlororthoamylen* (C_5H_9Cl); ersteres siedet bei 145 bis 147°, letzteres bei 95 bis 97°. Dieses ist isomer mit dem *Amylidenmonochlorid* (Siedepunkt 85 bis 87°), aus Valeraldehyd mittelst Phosphorpentachlorid und alkoholischen Kali's dargestellt, welches des Formel $(CH_3)_2$=CH-CH=CHCl entspricht, während das Monochlororthoamylen durch die Formel CH_3-CH_2-CH_2-CCl=CH_2 repräsentirt werden kann. Durch Einwirkung von Chlorbromphosphor auf Methylpropylketon erhält man übrigens normales *Dibromamylen* ($C_5H_{10}Br_2$), aus welchem durch alkoholisches Kali *Monobromorthoamylen* (C_5H_9Br) gewonnen wird, das bei 123° siedet. *Nonylacetylen* (Rutyliden = (C_9H_{19})C≡CH) bildet sich aus dem Methylnonylketon, dem Hauptbestandtheil des ätherischen Oels von Ruta graveolens und repräsentirt eine ölige, von 215 bis 220° siedende Flüssigkeit, die mit ammoniakalischer Silberlösung eine weifse ($C_{11}H_{19}Ag$), mit Kupferlösung eine gelbbraune Fällung giebt.

F. Krafft und V. Merz (2) studirten das Verhalten von *Chlorjod gegen einige Kohlenwasserstoffe*, wobei sich herausstellte, dafs dadurch allgemein eine Spaltung der letzteren bewerkstel-

(1) Friedel, Jahresber. f. 1868, 412. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1045 u. 1296.

ligt wird, mögen sie nun der Fettreihe oder auch der aromatischen Reihe zugehören. — *Propan* resp. Propylchlorür (Siedep. 46·5°) wird durch Erhitzen mit Chlorjod auf 100 bis 200° im zugeschmolzenen Rohr (wobei man dieses häufig öffnet und nach dem Entströmen des gebildeten Chlorwasserstoffs mit Chlorgas füllt) in ein Gemenge von *Perchloräthan* (C_2Cl_6) und *Perchlormethan* (CCl_4) verwandelt. Letzteres wurde unter anderem durch die Isocyanürreaction nachgewiesen, welche dasselbe wie Chloroform mittelst alkoholischen Kali's und eines Amin's giebt. *Perchlorpropan* (C_3Cl_8) erhielten Krafft und Merz übrigens aus dem Trichlorhydrin beim Erhitzen mit Chlorjod auf 200°. Dasselbe siedet zwischen 268 und 269° und bildet blätterige, gegen 160° schmelzende Massen. — *Isobutan* resp. mit Chlor behandeltes Isobutyljodür zerlegt sich mit Chlorjod bei einer Temperatur bis 240° in Perchlormethan und Perchlorpropan, welches letztere sich noch durch weiteres Erhitzen (auf 250°) in Perchloräthan und Perchlormethan spaltet. — *Cumol* und *Cymol* liefern, wenn sie in geeigneter Weise mit Chlorjod behandelt werden, beide *Perchlorbenzol* (C_6Cl_6) neben Perchlormethan, sowie (bezüglich des Cymols) Perchloräthan. Zur Ausführung der Operation leitet man über die mit einem gleichen Gewichstheil Jod versetzten Kohlenwasserstoffe Chlorgas, bis selbst beim Erwärmen der Masse keine Reaction mehr stattfindet und erhitzt endlich das Einwirkungsproduct im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 250°. Von den übrigen Spaltungsproducten läfst sich das Perchlorbenzol als eine feste Krystallmasse leicht trennen.

A. Cahours und E. Demarçay (1) haben verschiedene *Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe aus Destillationsproducten von fetten Säuren* erhalten, welche letztere mit überhitztem Wasserdampf behandelt worden waren. Man schüttelt die Rohproducte zu dem Zwecke mit conc. Schwefelsäure durch und rectificirt das in der Folge auf der Säure schwimmende Oel nach dem Behandeln mit kohlens. Natron und dem Trocknen.

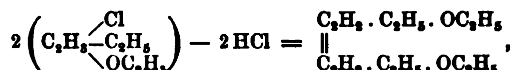
(1) Compt. rend. 80, 1568.

Auf diese Weise erhält man : *Amylwasserstoff, Hexylwasserstoff, Heptylwasserstoff, Octylwasserstoff, Nonylwasserstoff, Decatylwasserstoff, Undecylwasserstoff.*

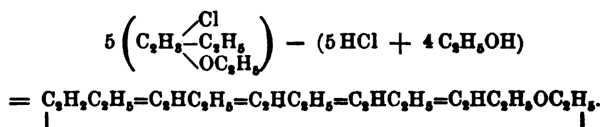
A. Lieben (1) berichtet über die *Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers* (2). *Diäthyläther* ($C_6H_{13} . OC_2H_5$) entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylchloräther nach einer ziemlich complicirten Reaction. Zu dem Ende bringt man 96 Th. Aethylchloräther mit 40 Th. Zinkäthyl in ein kupfernes, mit Kohlensäure gefülltes kugelförmiges Gefäfs, das in ein kupfernes, kühl zu haltendes Rohr ausläuft. Der Apparat stand unter einem Quecksilberdruck von zwei Atmosphären. Die Kupferkugel tauchte in ein Oelbad, welches anfangs auf 106°, gegen Ende der Reaction auf 160° erhitzt wurde. Nach Beendigung des unter lebhafter Gasentbindung vor sich gehenden Processes giefst man den Inhalt des Kupfergefäfses in Wasser, welches Chlorzink und Aethylalkohol von einer oben aufschwimmenden, schwarz gefärbten Schicht trennt. Die letztere lieferte bei der Destillation als Hauptproduct eine zwischen 125 und 150° siedende Fraction, aus welcher nach folgenden umständlichen Operationen reiner Diäthyläther entstand. Das Product wurde zum zweitenmal mit Zinkäthyl in der oben erwähnten Weise erhitzt, danach in Wasser gegossen, von der wässerigen Schicht getrennt, mit Natrium auf dem Oelbade unter Quecksilberdruck allmählich auf 170° erhitzt, abermals in Wasser gegossen und von der wässerigen Schicht getrennt, der letzteren Behandlung mit Natrium noch fünfmal unterworfen und endlich mit Natrium in einer Röhre zwanzig Stunden lang bei einer Temperatur von 120 bis 140° erhalten. Das so gewonnene Endproduct lieferte nach der Destillation den gewünschten Körper vom Siedepunkte 131·1° bei 749·6 mm Druck (auf 0° reducirt) und dem spec. Gew. 0·7865 bei 0°. Uebrigens läfst sich auch durch Erhitzen des unreinen Diäthyläthers mit Zinkäthyl in zugeschmolzenen

(1) Ann. Chem. 178, 1; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 715. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 485.

Röhren (20 bis 30 Stunden lang fortgesetzt) ein reines Präparat gewinnen. — Was die bei der besprochenen Reaction auftretenden Nebenproducte anlangt, so konnten bei der ersten Destillation des Rohproductes zwei Fractionen unterschieden werden, die eine zwischen 65 bis 69°, die andere zwischen 200 bis 300° siedend. Die erstere lieferte nach der Rectification *Hexylen* vom Siedepunkte 66 bis 68°, welches durch die Analyse seines Bromürs ($C_6H_{12}Br_2$) erkannt wurde. Die zweite Fraction spaltete sich bei der Destillation wesentlich in zwei Körper, eine bei 200° und eine über 300° siedende Flüssigkeit, von denen die erstere annähernde analytische Zahlen für die Formel $C_{12}H_{24}O_2$, die andere gute Zahlen für die Formel $C_{22}H_{36}O$ gab. Danach ist es wahrscheinlich, dafs jener Körper ein nach folgender Gleichung aus dem Aethylchloräther entstandenes Condensationsproduct darstellt :



sowie dafs dieser in ähnlicher Weise aus 5 Mol. Aethylchloräther sich bildete :



— Der Diäthyläther entsteht auch und zwar leichter als auf besprochene Weise nach folgender Reaction : 8 g Aethylchloräther werden mit 9·6 g Jodäthyl und 13 g getrockneter Zinkdrehspäne, auf welche letztere etwas Zinknatriumlegirung gestreut worden war, zusammengebracht und in einem Kölbchen unter Quecksilberdruck anfangs auf 100°, später allmählich auf 190° 16 Stunden lang erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwickelung destillirt man aus dem Kölbchen und fractionirt das Destillat. — Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird der Diäthyläther in *β-Hexyljodür* (CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHJ-CH_3) verwandelt, welches letztere durch essigs. Silber neben einer kleinen Menge Hexylen in den *Essigsäurehexyläther* ($C_6H_{13} . C_2H_3O_2$) vom

Siedepunkte 154 bis 157° übergeführt werden kann. Der durch Verseifung des letzteren dargestellte Alkohol zeigte sich identisch mit dem *β-Hexylalkohol* (Siedepunkt 138°), weil er bei der Oxydation mittelst Chromsäure im zugeschmolzenen Rohr neben Essigsäure Buttersäure lieferte. — Nach der Mittheilung vorstehender Resultate ergeht sich Lieben in der Frage nach der *Constitution des Diäthyläthers*, woraus hervorzuheben ist, 1) dafs sich die eigenthümliche Thatsache der Entstehung des β-Hexyljodürs aus dem Diäthyläther, welcher durch weitere Einwirkung von Zinkäthyl auf einen Körper (Aethylchloräther) gewonnen wird, der durch Wechselzersetzung von Zinkäthyl gegen Dichloräther ($C_2H_3Cl_2 . OC_2H_5$) entsteht, in keiner einfachen Weise interpretiren läfst, sei auch die Constitution des Dichloräthers (1) welche sie wolle,

(I. $CHCl_2$-CH_2-OC_2H_5; II. CH_2Cl-$CHCl$-OC_2H_5; III. CH_3-CCl_2-OC_2H_5);

und 2) dafs dem Diäthyläther eine von den folgenden Constitutionsformeln beigelegt werden mufs :

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$CH . OC_2H_5$-CH_3 oder CH_3-CH_2-CH_2-$CH . OC_2H_5$-CH_2-CH_3

Marjan Orlowsky (2) erhielt *Schwefelsäureäthyläther* [$SO_2(OC_2H_5)_2$] durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorid (SO_2Cl, OH) auf Aethylalkohol. Diese Verbindung ist nach Demselben verschieden von dem bis jetzt bekannten Schwefelsäureäthyläther (3) und besteht aus einer schwach gelblichen, geruchlosen, völlig neutralen, in Alkohol löslichen Flüssigkeit. Wasser zersetzt ihn zu Aetherschwefelsäure, in Aether ist er fast unlöslich. Orlowsky betrachtet ihn als den wahren Aether der Schwefelsäure. Auf dieselbe Weise wie dieser entstehen die betreffenden *Methyl-*, *Propyl-*, *Butyl-*, *Amyläther* aus den ihnen zugehörigen Alkoholen. — Phenol wird durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorid in *Schwefelsäurephenoläther* $SO_2(OC_6H_5)_2$ verwandelt. Die neue Verbindung stellt eine dicke ölige Flüssig-

(1) Jahresber. f. 1866, 485. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 332. — (3) Vgl. Baumstark, Jahresber. f. 1866, 284.

keit dar, welche sich mit Wasser in ein Baryumsalz der Formel $SO_2 \langle {OC_6H_5 \atop OBa}$ umsetzt.

A l e x. S a y t z e f f (1) veröffentlicht einige theoretische Betrachtungen über die *Reihenfolge der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente in organischen Verbindungen*, woraus die Erkenntniſs zweier Gesetzmäſsigkeiten hervorzuheben ist. 1) Die bereits von M a r k o w n i k o f f (2) ausgesprochene, daſs wenn zwei unsymmetrisch construirte Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} in Verbindung mit Jodwasserstoff treten, das Jod sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagere, und 2) daſs der Wasserstoff und das Jod bei ihrem Austreten aus den Jodanhydriden einatomiger Alkohole von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen abfallen.

R. D. S i l v a (3) giebt eine Zusammenstellung der Resultate über die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf die eigentlichen und gemischten Aether* bei niedrigen Temperaturen, wodurch Er zu folgenden allgemeinen Sätzen kommt : 1) wenn Jodwasserstoffgas auf einen eigentlichen Aether bei einer Temperatur von 0 bis 4° einwirkt, so bildet sich ein Alkohol und das betreffende Jodür $[(C_2H_5)_2O + HJ = C_2H_5OH + C_2H_5J]$; 2) wenn Jodwasserstoffgas unter denselben Umständen auf einen gemischten Aether einwirkt, so bildet sich der Alkohol des kohlenstoffreicheren und das Jodür des kohlenstoffärmeren Radicals $\left({C_3H_7 \atop CH_3}\rangle O + HJ = C_3H_7OH + CH_3J ; \; {C_5H_{11} \atop C_2H_5}\rangle O + HJ \right.$ $\left. = C_5H_{11}OH + C_2H_5J \right)$.

V i c t o r M e y e r (4) hat Seine, zum Theil in Gemeinschaft mit J. L o c h e r ausgeführten weiteren Untersuchungen (5) über die *Nitroverbindungen der Fettreihe* im Zusammenhang veröffentlicht.

(1) Ann. Chem. **179**, 296. — (2) Jahresber. f. 1870, 448. — (3) Compt. rend. **81**, 323. — (4) Ann. Chem. **175**, 88. — (5) Jahresber. f. 1874, 307.

Victor Meyer und J. Locher (1) studirten die *Einwirkung von Säuren auf nitrirte Fettkörper*, wobei die letzteren in *Hydroxylamin* und die entsprechenden organischen Säuren zerfallen. Die Reaction geht mittelst wässeriger Salzsäure (1·14 spec. Gew.) vor sich, am besten im zugeschmolzenen Rohr bei 150°. *Nitromethan* giebt dabei Ameisensäure, *Nitroäthan* Essigsäure und *Nitropropan* Propionsäure. Dem gegenüber wird *Pseudonitropropan* durch Salzsäure in eine schwarzbraune schmierige Substanz verwandelt, welche eine große Menge Chlorammonium enthält.

Victor Meyer und J. Locher (2) theilen einige *Bildungsweisen des Hydroxylamins aus nitrirten Fettkörpern* mit. — *Dinitropropan* (3) zerlegt sich durch nascirenden Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure in *Hydroxylamin* und *Aceton*. Zu dem Zwecke übergießt man den zerkleinerten Nitrokörper mit *verdünnter* Salzsäure, fügt das Zinn hinzu und operirt am aufsteigenden Kühler unter Abkühlung des Reactionsgefäßes und fortdauerndem Umschütteln der Masse. Zur Isolirung des Hydroxylamins verdampft man das Product der Einwirkung zur Krystallisation, zur Isolirung des Acetons destillirt man das mit Wasser verdünnte Rohproduct und sättigt das Destillat mit Potasche. Die Zersetzung bei dieser Operation verläuft nach der Gleichung : $(NO_2)_2{=}C{<}{CH_3 \atop CH_3} + 8H = CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + 2NH_2OH + H_2O$. — Aus *Aethylnitrolsäure* (4) bildet sich auf folgende Weise *Hydroxylamin* neben *Essigsäure* : Die Nitrolsäure wird in möglichst wenig schwach erwärmten Wassers gelöst und zu der rasch abgekühlten Masse, welche die Säure dadurch als feinen Krystallbrei fallen läßt, überschüssiges granulirtes Zink gebracht. Man fügt nun tropfenweise und unter stetigem Umschwenken *verdünnte* Salzsäure hinzu so lange, bis ein weiterer Zusatz von der letzteren keine Erwärmung mehr hervorbringt

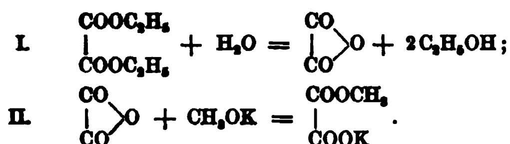
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 219. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 215. — (3) Jahresber. f. 1874, 312. — (4) Daselbst 307.

und eine Probe der Flüssigkeit an Aether keine Nitrolsäure mehr abgiebt. Die gebildete Essigsäure läfst sich aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsproduct abdestilliren; das Hydroxylamin wird aus dem so verbleibenden Rückstande gewonnen. — *Nitroform*, als Ammoniaksalz verwendet, gab in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung behandelt Blausäure, Salmiak, salzs. Hydroxylamin, wenig Stickoxydul und eine flüchtige, Silberlösung reducirende Substanz, welche vielleicht aus Ameisensäure bestand.

F. Salomon (1) bespricht einige Fälle von *intermediärer Anhydridbildung*. Die früher (2) von Demselben beschriebenen gemischten Aether der Xanthogensäure zeigten in ihrem Verhalten gegen Kaliumalkoholat Erscheinungen, welche damals (3) mit Hülfe von intermolekularer Umlagerung gedeutet wurden $\left(CS{<}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5} + KOH = CO{<}^{OC_2H_5}_{SK} + C_2H_5SH\right)$. Nach neueren Untersuchungen resultirt aber bei der Behandlung der Aether $CS{<}^{OCH_3}_{SC_2H_5}$ und $CS{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$ mit Kalium*äthylat* das gleiche Endproduct, nämlich der Körper $CO{<}^{OC_2H_5}_{SK}$, während durch Einwirkung von Kalium*methylat* auf die Aether $CS{<}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$ und $CS{<}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$ als gleiches Endproduct der Methyläther $CO{<}^{OCH_3}_{SK}$ entsteht. Auch der ganz geschwefelte Kohlensäureäther $CS{<}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$ liefert bei der Reaction gegen Kaliumäthylat den Körper $CO{<}^{OC_2H_5}_{SK}$. Salomon nimmt daher an, dafs bei allen diesen Reactionen anfänglich Kohlenoxysulfid (das Anhydrid der Monosulfokohlensäure) entstehe, nach der (bez.) Gleichung: $CS{<}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5} + H_2O = COS + 2(C_2H_5SH)$ und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1506. — (2) Jahresber. f. 1873, 531. — (3) Daselbst.

dafs in einer zweiten Reactionsphase das Kohlenoxysulfid in Wechselwirkung mit dem Kaliumalkoholat trete : $COS + C_nH_{2n+1}OK = CO\langle^{OC_nH_{2n+1}}_{SK}$. — Die Richtigkeit dieser, auf intermediäre Anhydridbildung begründeten Ansicht bestätigte Salomon auch bezüglich der *Einwirkung von Kaliummethylat auf Oxalsäureäther*, wonach nicht, wie bei der Reaction von Kaliumäthylat gegen denselben Körper äthyloxals. Kalium, sondern *methyloxals. Kalium* entstand nach den Gleichungen :



I. $\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\rangle O + 2C_2H_5OH$;

II. $\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\rangle O + CH_3OK = \begin{matrix}COOCH_3\\|\\COOK\end{matrix}$.

Nach A. Renard (1) entbindet sich bei der *Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf Methylalkohol* Kohlenoxyd und ein wenig Kohlensäure, während die oxydirte Flüssigkeit *Methylal* [$CH_2(OCH_3)_2$] und *Ameisensäure-* sowie *Essigsäuremethyläther* enthält.

C. Friedel (2) beschreibt eine Verbindung von *Methyläther und Chlorwasserstoffsäure*, welche entsteht, wenn man in einer Kältemischung beide Gase im trockenen Zustande zusammenbringt. Die so erhaltene an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet unter Zersetzung bei -3 bis -1^0 und besitzt vielleicht eine der zwei folgenden Formeln $(CH_3)_2O$, HCl oder $2(CH_3)_2O$, 2 HCl.

C. Lea (3) destillirt *Methylnitrat*, um die Gefährlichkeit dieser Operation zu verringern, in ein besonderes, zum Theil mit Eis gefülltes Gefäfs, welches mit zwei Hähnen, einem unteren und einem oberen, versehen ist, um Wasser und Aether beliebig abzulassen. — C. Girard (4) paralysirt die *explosiven Eigenschaften des Methylnitrats* durch Zusatz von Methyl-, Aethyl-

(1) Compt. rend. 80, 236. — (2) Compt. rend. 81, 152; Bull. soc. chim. [2] 24, 160 u. 241. — (3) Sill. Am. J. [3] 10, 22. — (4) N. Arch. ph. nat. 52, 159.

oder Amylalkohol, von Aceton oder aromatischen Kohlenwasserstoffen.

S. Kern (1) erhielt durch *Einwirkung von Natrium auf Chloroform* bei Gegenwart von wenig Wasser in einer Proberöhre folgende Producte: Chlornatrium, Natriumhydroxyd, Salzsäure und Kohle nach der Gleichung: $CHCl_3 + 3 Na + H_2O = 2 NaCl + NaOH + HCl + C + H$. Wird trockenes Chloroform mit Natrium einige Zeit zusammengebracht, so bildet sich eine braune Masse, welche getrocknet und gereinigt aus *ameisens. Natrium* besteht. Die letztere Reaction erfolgt vielleicht nach der Gleichung $CHCl_3 + 4 Na + O_2 = HCO_2Na + 3 NaCl$.

E. Busse und K. Kraut (2) constatiren, daſs beim Kochen von *Jodmethyl mit Aethylalkohol* ein Theil des ersteren in Jodäthyl verwandelt wird. — In derselben Abhandlung bemerken Sie auch, daſs der *Schmelzpunkt des Mellithsäureäthyläthers* (73°) durch kleine Beimengungen von Mellithsäuremethyläther bis auf 51·5° sich erniedrigen läſst. Vom *Mellithsäuremethyläther* gilt Aehnliches bezüglich kleiner Mengen von Verunreinigungen.

Victor Meyer (3) berichtet in einer kurzen Mittheilung, daſs man *Brompikrin* aus Nitromethan auf die Weise erhalte, daſs man das letztere mit einem Ueberschuſs von Brom vermischt, unter Abkühlung allmählich dem Gemisch verdünnte Kalilauge bis zur Neutralisation hinzufügt, die Masse abermals mit Brom und endlich wieder mit Kali versetzt. Das Rohproduct, welches sich als Oel abscheidet, wird mit Kali und Wasser gewaschen und im Wasserdampfstrom destillirt.

J. Tscherniak (4) bereitete *Monochlornitromethan* (CH_2Cl, NO_2) durch Einwirkung von Chlor auf das Natriumsalz des Nitromethans. Zu dem Ende bringt man das trockene Salz bei kleinen Portionen in gesättigtes Chlorwasser und destillirt nach der Einwirkung das Gemisch, wobei aus den ersten An-

(1) Chem. News **31**, 121. — (2) Ann. Chem. **177**, 272. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 816 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 608.

theilen des Destillats der neue Körper sich als Oel abscheidet. Nach der Rectification stellt derselbe eine bei 122 bis 123° siedende farblose Flüssigkeit vor, vom spec. Gew. 1·466 bei 15°. In wässerigem Kali löst er sich leicht und fügt man zu gleicher Zeit Brom hinzu, so verwandelt er sich in *Chlordibromnitromethan*. Dasselbe wird zweckmäfsig auf die Weise dargestellt, dafs man Chlornitromethan mit einem grofsen Ueberschufs an Brom mischt und dem Gemisch allmählich verdünnte Kalilauge bis zur Entfärbung zugiebt, darauf nochmals mittelst Brom gelb färbt und wiederum mit Kali entfärbt. Das hierbei sich abscheidende schwere Oel wird mit conc. Kalilauge gewaschen, darauf mit Wasser überdestillirt und endlich getrocknet. Es besteht aus einem dem Chlorpikrin ähnlich riechenden Körper vom spec. Gew. 2·421 bei 15°.

J. Tscherniak (1) ist es geglückt, die *Methylnitrolsäure* NO_2-CH-NOH auf folgende Weise zu erhalten: 5 g Nitromethan werden in Wasser gelöst und mit einer mäfsig verdünnten wässerigen Lösung von 8 g salpetrigs. Kalium versetzt. Nachdem das Gemisch durch Hineinwerfen von viel Eis auf 0° abgekühlt worden ist, giebt man allmählich 4 g mit vielem Wasser verdünnte und auf 0° erkaltete Schwefelsäure hinzu. Durch Kali- oder Natronlauge wird die gebildete Nitrolsäure gebunden (bis die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint) und sodann durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden. Die in der Masse enthaltene freie salpetrige Säure entfernt man durch Hinzufügung von etwas geschlemmtem kohlens. Kalk und schüttelt sodann mit Aether (etwa dem sechsten Theil ihres Volumens), wodurch die reine Methylnitrolsäure ausgezogen und durch Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure in durchsichtigen Prismen erhalten werden kann. Die Methylnitrolsäure schmilzt bei 64° unter Zersetzung, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Alkalien unter Rothfärbung. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren selbst im trockenen Zustande; durch Erhitzen bis auf ihren Schmelz-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 114.

punkt zerlegt sie sich in Ameisensäure neben Oxyden des Stickstoffs ($2\,CH_2N_2O_3 = 2\,CH_2O_2 + NO_2 + 3\,N$) und mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Ameisensäure und Stickoxydul (1).

A. Cahours (2) beschreibt im Anschluſs an Seine früheren Untersuchungen (3) weitere Verbindungen von *Methylsulfür* [$(CH_3)_2S$] und *halogenisirte Kohlenwasserstoffe*. — *Trimethylsulfinbromür* [$(CH_3)_3SBr$] (4) bildet sich neben *Benzylmethylsulfür* [$(C_7H_7,\ CH_3)S$], wenn 2 Mol. Methylsulfür mit 1 Mol. Benzylbromid in einem verschlossenen Rohr bei der Temperatur des kochenden Wasserbades erhitzt werden. Es besteht aus in Wasser leicht löslichen Prismen, welche in Folge dieser Eigenschaft bequem von dem Benzylmethylsulfür zu trennen sind. Wird die Reactionsmasse mit Methylakohol verdünnt, so erhält man als Nebenproduct statt der letzteren Verbindung einen Körper von der Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CH_3\end{matrix}\right\}O$, das *Methylbenzyloxyd*, nach der Gleichung: $C_7H_7Br + (CH_3)_2S + 2\,(CH_3OH) = (CH_3)_3SBr + (C_7H_7,\ CH_3)O$. Das Methylbenzyloxyd ist eine zwischen 168 und 170° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche übrigens auch direct durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Kaliummethylat erhalten werden kann. — *Trimethylsulfinjodür* (5) [$(CH_3)_3SJ$] entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Benzylsulfür im zugeschmolzenen Rohr bei 100° neben Benzyljodid. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in groſsen Prismen und kann auch durch Einwirkung von Methylenjodür (CH_2J_2) auf Methylsulfür dargestellt werden, unter übrigens denselben Bedingungen, wie bei der vorhergehenden Reaction. Im letzteren Falle gewinnt man als Nebenproduct Methylensulfür (CH_2S) (6) nach folgender Gleichung: $3\,(CH_3)_2S + CH_2J_2 = 2\,(CH_3)_3SJ + CH_2S$. — Durch Erwärmen von

(1) Vgl. *Aethylnitrolsäure*, Jahresber. f. 1874, 307. — (2) Compt. rend. 80, 1317 u. 81, 1163; Chem. Centr. 1875, 506. — (3) Jahresber. f. 1865, 476. — (4) Jahresber. f. 1869, 353. — (5) Jahresber. f. 1865, 476. — (6) Jahresber. f. 1862, 433.

Aethylenbromür und Methylsulfür im verschlossenen Rohr auf 100° bildet sich das oben beschriebene Trimethylsulfinbromür neben Aethylensulfür (C_2H_4S); das Bromür entsteht gleichfalls neben *Thioessigsäuremethyläther* (CH_3, COS-CH_3) mittelst derselben Operation aus Methylsulfür und Acetylbromid. Der Aether siedet zwischen 62 und 68° und zeigt eine grofse Aehnlichkeit mit dem Thioessigsäureäthyläther. Behandelt man Bromcyan mit Methylsulfür, so erhält man Trimethylsulfinbromür und *Rhodanmethyl* (CNS-CH_3). Zur Ausführung der Reaction wird das Bromcyan allmählich zu dem abgekühlten Sulfür gegeben und das Gemisch endlich bei 100° im verschlossenen Rohr eine bis zwei Stunden lang erhitzt. Das Rhodanmethyl ist eine bei 130 bis 133° siedende Flüssigkeit. — Rhodanmethyl und Methyljodid zerlegen sich im verschlossenen Rohr bei 100° in Trimethylsulfinjodür und (wahrscheinlich) Jodcyan nach dem Schema : $CNS\text{-}CH_3 + 2\,CH_3J = (CH_3)_3SJ + CNJ$. — Aethylsulfür und Jodäthyl verbinden sich analog dem Methylsulfür mit Jodmethyl (1) zu *Triäthylsulfinjodid*.

A. Renard (2) erhielt bei der *Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf Aethylalkohol* Wasserstoff, *Ameisensäure* und *Essigsäureäthyläther*, *Aldehyd*, *Acetal* und einen Körper von der Formel $C_4H_{10}O_2$. Letzterer ist nach Renard *Aethylidenglycoläther* (CH_3, $CH\langle^{OH}_{OC_2H_5}$), siedet zwischen 88 und 90°, wird durch Chromsäure zu Essigsäure oxydirt und bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. — Da die besprochene Reaction zweckmäfsig mit durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Alkohol vor sich geht, so entsteht dabei aufser den erwähnten Producten noch etwas Aetherschwefelsäure.

V. Hemilian (3) fand im rohen Holzgeiste und dem durch Destillation desselben gewonnenen rohen Aceton eine gewisse Menge *Aethylalkohol*.

(1) Jahresber. f. 1865, 476. — (2) Compt. rend. 80, 105. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 661 u. 768 (Corresp.).

H. Gutzeit (1) hat in dem Destillat von mit Wasser destillirten Pflanzentheilen des Heracleum giganteum, von Früchten der Pastinaca sativa, sowie des Anthriscus cerefolium *Aethylalkohol* nachgewiesen, zum Theil neben Methylalkohol und Buttersäure.

Th. Carnelley (2) erhielt beim gleichzeitigen Durchleiten von Dämpfen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff über rothglühendes metallisches Kupfer *Kohlenoxysulfid* neben Aethylen und wahrscheinlich Sumpfgas, sowie Acetylen.

O. Richter (3) betrachtet die *Constitution* des *Aethyläthers und seiner Chlorderivate* vom Standpunkte Seiner Ihm eigenthümlichen Typen-Kern-Theorie, welche ohne Berücksichtigung des Gesetzes der Atomverkettung lediglich aus der verschiedenen Stellung atomistischer Gruppen zu einander isomere Modificationen erklärt.

Nach J. Pierre (4) findet sich im käuflichen Alkohol neben Propyl-, Butyl- und Amylalkohol nicht selten *Essigäther*.

Victor Meyer (5) weist die Ansichten von A. Geuther (6) über die *Constitution des Nitroäthans* zurück.

C. L. Jackson und A. Oppenheim (7) beschreiben zwei *Derivate* des *Quecksilbermercaptids*. — *Bromquecksilbermercaptid* C_2H_5-S-Hg-Br entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Quecksilberbromid ($HgBr_2$) auf Mercaptan und stellt eine weiſse Masse dar, die in heiſsem Alkohol schwierig sich löst. — Jodoform und Quecksilbermercaptid vereinigen sich, wenn in siedenden alkoholischen Lösungen zusammengebracht, zu *Quecksilbermercaptidjodoform* $(C_2H_5S\text{-}Hg\text{-}C_2H_5S)_2CHJ_3$, einer in hellgelben langen Nadeln krystallisirenden, in heiſsem Alkohol löslichen, bei 85·5° schmelzenden Verbindung.

(1) Ann. Chem. **177**, 344; Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturwissensch. [2] **2**, 161. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 523. — (3) Chem. News **31**, 245 u. 264; **32**, 242 u. 255. — (4) Compt. rend. **81**, 808. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 29. — (6) Jahresber. f. 1874, 330. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1032.

E. ter Meer (1) berichtet über *Dinitroverbindungen der Fettreihe.* — *Dinitroäthan* entsteht aus Monobromnitroäthan (2) auf die Weise, dafs man 21 Th. des letzteren in 42 Th. Alkohol löst, die Lösung mit 12 Th. Kaliumnitrit und 12 Th. Wasser vermischt und dem Gemenge unter Abkühlen allmählich 46 Th. einer Lösung von 1 Th. Kaliumhydroxyd in 5 Th. Alkohol hinzufügt. Die sich abscheidenden Krystalle von *Dinitroäthankalium* (CH_3-$CK(NO_2)_2$) sind gelb und anfänglich glänzend und gehören dem monoklinen System an. Von kaltem Wasser werden sie schwierig, von siedendem leicht, von absolutem Alkohol nicht gelöst. Durch einen leisen Schlag oder gelinde Erwärmung explodiren sie. Das daraus durch verdünnte Mineralsäuren gefällte *Dinitroäthan* (CH_3-$CH(NO_2)_2$) besteht aus einem farblosen, stark lichtbrechenden, mit Wasser nicht mischbaren Oel, welches bei 185 bis 186° (corr.) siedet und bei −17° nicht erstarrt. Bei 23,5° besitzt es ein spec. Gewicht von 1,3503. Die der Entstehung des Dinitroäthans zu Grunde liegende Reaction kann durch folgende Gleichung interpretirt werden: $CH_3,C(NO_2)BrH + KNO_2 + KOH = CH_3,CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O$; übrigens entsteht der neue Körper auch aus der Aethylnitrolsäure (3) durch Brom und Kaliumhydroxyd nach der Gleichung: I. CH_3-$CN.OH$-$NO_2 + 4Br + H_2O = CH_3$-CBr_2-$NO_2 + 2HBr + HNO_2$ und II. CH_3-CBr_2-$NO_2 + 2KOH + KNO_2 = CH_3$-$CK(NO_2)_2 + 2KBr + H_2O + O$. — *Dinitroäthannatrium* (CH_3-$CNa(NO_2)_2$) und *Dinitroäthanammonium* (CH_3-$CNH_4(NO_2)_2$) bilden gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — *Dinitroäthanbaryum*, aus Dinitroäthan und Barymhydroxyd bereitet, krystallisirt in gelben Nadeln. — *Dinitroäthansilber* ($CH_3,CAg(NO_2)_2$) ist ein in gelben Blättchen krystallisirendes, explosives Salz, das in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich ist. — *Monobromdinitroäthan* (CH_3-$CBr=(NO_2)_2$) bereitet man aus Dinitroäthankalium in wässeriger Lösung mit Bromwasser.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 793 u. 1080. — (2) Jahresber. f. 1874, 314. — (3) Jahresber. f. 1874, 307.

Dasselbe zersetzt sich bei seinem Siedepunkte und kann demzufolge nur durch Destillation mittelst Wasserdampf gereinigt werden. Durch alkoholisches sowie wässeriges Kali und durch kohlens. Kalium wird daraus Dinitroäthankalium unter Sauerstoffabspaltung zurückgebildet (CH_3-$CBr(NO_2)_2$ + 2 KOH = CH_3-$CK(NO_2)_2$ + KBr + H_2O + O). — Durch Zinn und Salzsäure zerfällt das Dinitroäthan in Hydroxylamin und Aldehyd, welcher letzterer indefs mit einem Theile des ersteren zu Essigsäure und Ammoniak sich umsetzt. Für die Reaction hat man sich einer sehr verdünnten Salzsäure zu bedienen. Dafs Aldehyd durch Hydroxylamin wirklich zu Essigsäure oxydirt wird, konnte durch einen directen Versuch nachgewiesen werden, bei welchem mit Aldehyddämpfen geschwängerte Kohlensäure in eine kochende salzsaure Lösung von Hydroxylamin, in welcher sich ein wenig frisch reducirter Platinschwamm befand, versetzt wurde. — Ein von dem früher durch Victor Meyer und J. Locher (1) dargestellten verschiedenes *α-Dinitropropan* (CH_3-CH_2-$C(NO_2)_2H$) erhielt ter Meer (2) aus dem normalen Monobromnitropropan (3) auf folgende Weise : 27 Th. des letzteren werden mit 27 Th. Alkohol und 28 Th. einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit (1 : 1) und sodann mit 54 Th. alkoholischen Kali's (5 : 1) versetzt. Von dem zugleich abgeschiedenen Bromkalium trennt man die entstehende Verbindung von *α-Dinitropropankalium* (CH_3-CH_2-$C(NO_2)_2K$) mittelst Umkrystallisirens aus heifsem Wasser. Dieses Salz bildet dem Dinitroäthankalium (siehe oben) ähnliche explosive hellgelbe Blättchen, welche in heifsem Wasser leicht, in absolutem Alkohol sowie in Aether nicht löslich sind. Aus demselben (welches übrigens im rohen Zustande, d. h. mit Bromkalium vermischt, angewendet werden kann) erhält man das α-Dinitropropan durch Eintragen in verdünnte Schwefelsäure als farbloses, fast geruchloses Oel vom spec. Gew. 1,258 bei 22,5° und dem Siedepunkte 189°

(1) Jahresber. f. 1874, 812. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1087. — (3) Jahresber. f. 1874, 815.

(corr. 182,5°). Bei — 17° erstarrt es nicht. Mit schweren Metallen giebt es gefärbte Niederschläge. Das Silbersalz $(CH_3\text{-}CH_2\text{-}C(NO_2)_2Ag$ bildet explosive grüngelbe Blättchen.

W. Spring (1) erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Körper C_2H_5, S_2O_3Na (*äthylunterschwefligsaures Natrium*) und $C_2H_5S_2O_2Na$ (*äthyluntersulfonigsaures Natrium*) zwei Chloride derselben, deren Untersuchung indessen noch nicht völlig zum Abschlufs gekommen ist.

J. A. Le Bel (2) hat gefunden, dafs die *höheren Homologen des Aethylens* mit Wasser Verbindungen eingehen, welche in demselben löslich sind und erst durch eine hohe Temperatur zersetzt werden. *Heptylen* (Siedep. 96°) liefert ein Hydrat, welches durch Eintröpfeln in ein mittelst eines Oelbades erhitztes Gefäfs neben regenerirtem Wasser ein Harz und einen bei 140° siedenden Körper ausgab. Letzterer hatte den Charakter eines ungesättigten Alkohols.

E. Bourgoin (3) stellt das *Perchloräthylen* (C_2Cl_4) auf folgende Weise dar. Dreifach-Chlorkohlenstoff wird in der doppelten Menge seines Gewichts Anilin gelöst und in einem Destillirgefäfse auf 170° erhitzt. Das Destillat, bestehend aus Perchloräthylen, mit wenig Anilin und Dreifach-Chlorkohlenstoff gemengt, wird von neuem mit Anilin (seinem gleichen Gewicht) bei 130 bis 145° destillirt. Um das letztere Destillat noch vom beigemengten Anilin zu befreien, wäscht man es mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser. — Der reine Körper siedet bei 121° und hat das spec. Gew. 1,6595 bei 0°.

E. Demole (4) hat einige Untersuchungen angestellt, um die Bildung von *Glycol* aus Aethylenbromür und essigs. Kalium (5) zu erklären, wobei Er zu dem Resultate kommt, dafs der Bildung des Glycols diejenige von Monoacetylglycol voran-

(1) Instit. 1875, 18. — (2) Compt. rend. **81**, 967. — (3) Compt. rend. **80**, 971; Ann. chim. phys. [5] **6**, 142; Bull. soc. chim. [2] **23**, 344. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 4; Ann. Chem. **177**, 45; N. Arch. ph. nat. **52**, 45; Bull. soc. chim. [2] **23**, 8. — (5) Jahresber. f. 1874, 322.

geht (1) und das letztere durch eine complicirte Reaction gegen Aethylenbromür und Alkohol in Glycol sich verwandele.

Nach einer Mittheilung von M. Kutscheroff (2) erhält man bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von *Kaliumacetat auf Bromvinyl* (C_2H_3Br, Siedep. 160 bis 170°) Essigäther und Acetylen. Dem Kaliumacetat gleich verhält sich trockenes Silberacetat bei einer Temperatur von 150°.

E. Bourgoin hatte früher (3) dargethan, dafs das *Tetrabromäthylenhydrür* ($C_2H_2Br_4$) mit zwei identischen Körpern derselben Formel, dem Acetylenperbromid und dem Dibromäthylenbromür isomer sei. Alle drei Substanzen (4) geben nun, wenn sie weiter mit Brom behandelt werden, identische Verbindungen von der Zusammensetzung C_2HBr_5. Sie bilden prismatische Krystalle vom Schmelzpunkte 56,5°, welche in Alkohol leicht löslich sind. Aus dem Tetrabromäthylenhydrür wird dieses Derivat durch wiederholtes Erhitzen desselben mit der geeigneten Menge Brom in einem verschlossenen Rohr auf 160° erhalten. Wendet man bei dieser Reaction das Brom im Ueberschusse an, fügt dem Gemisch etwas Wasser hinzu und steigert die Einwirkungstemperatur auf 175°, so gewinnt man neben dem besprochenen einen in Alkohol nicht, in Aether wenig, dagegen in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Körper von der Zusammensetzung C_2Br_6. Derselbe krystallisirt in Tafeln, die nicht zu verflüssigen sind und sich bei 200° in Brom und Aethylenperbromid zersetzen.

N. Tawildarow (5) hat nachgewiesen, dafs nur zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_2H_4Br_2$ (Aethylenbromür und Bromäthyliden) existiren und das früher einmal dargestellte *Aldehydbromid* (6), welches als mit jenen Körpern isomer betrachtet wurde, eine von denselben gänzlich verschiedene Zusammensetzung besitzt. Zur Darstellung des Aldehyd-

(1) Jahresber. f. 1874, 322. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1684 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1874, 320. — (4) Ann. chim. phys. [5] 4, 428; Bull. soc. chim. [2] 22, 257. — (5) Ann. Chem. 176, 12. — (6) Wurtz und Frapolli, Jahresber. f. 1858, 289.

bromids läfst man Aldehyd auf gut abgekühlten Bromphosphor (PBr_3) fliefsen und die anfangs äufserst stürmisch vor sich gehende Reaction später bei einer Temperatur von 60° sich vollenden. Das gebildete Phosphoroxybromid wird durch Eis zerlegt und das darauf entstandene Oel nach dem Waschen mit Wasser im Wasserdampfstrome destillirt. Das Oel besitzt die Zusammensetzung $C_4H_7BrO_2$ und ist *Bromdioxäthyliden* (1). Es ist nicht unzersetzt destillirbar und entsteht auch ähnlich der analogen Verbindung $C_4H_7ClO_2$ aus Bromacetyl und Aldehyd beim Erhitzen auf 130°. — Tawildarow thut ferner dar, dafs den Angaben Hofmann's (2) entgegengesetzt das *Bromäthyliden* ($CH_3 . CHBr_2$) nicht analog dem Aethylenbromür durch Ammoniak in eine Aethylenaminbase übergehe, sondern analog dem Chloräthyliden in *Collidin* (3). Diese Reaction vollzieht sich am besten bei einer Temperatur von 125 bis 140°. Mit essigs. Kalium in alkoholischer Lösung auf 120 bis 140° erhitzt zerlegt sich das Bromäthyliden in Aldehyd, Essigäther und Acetal. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat ist ohne Wirkung auf Bromäthyliden, wodurch es gelingt, es vom verunreinigenden Aethylenbromür zu trennen. — Tawildarow giebt endlich an, dafs das *Acetylendibromid* = CHBr-CHBr durch Zersetzung des Bromäthylenbromids (CH_2Br-$CHBr_2$) mittelst Natriumalkoholat neben Dibromäthylen (CH_2-CBr_2) entstehe und einen constanten Siedepunkt bei 157° habe.

G. Roth (4) erhielt durch Einwirkung von *Chlor auf Aethylidenoxychlorid* $(CH_3CHCl)_2O$ im directen Sonnenlicht grofse, leicht sublimirbare, in Aether lösliche, campherartig riechende Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_4H_2Cl_8O$.

F. Kessel (5) theilt Versuche über die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylidenoxychlorid* mit. Das hierzu dienende Aethylidenoxychlorid war nach einer Modification des Geuther'schen (6) Verfahrens auf die Weise bereitet, dafs man in

(1) Vgl. Markownikoff, Jahresber. f. 1860, 436. — (2) Jahresber. f. 1860, 346. — (3) Jahresber. f. 1870, 803. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1017 (Corresp.). — (5) Ann. Chem. 175, 44. — (6) Jahresber. f. 1859, 333.

stark abgekühlten Aldehyd Salzsäure bis zur Bildung zweier Schichten leitete. Die obere derselben enthält der Hauptsache nach das gewünschte Product, die untere besteht aus einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff. Die erstere setzt man einer allmählich bis zu 100° gesteigerten Temperatur (sechs Stunden lang) unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure aus, destillirt alsdann aus dem Wasserbade ab und fractionirt das Destillat bis zum Siedepunkte 115 bis 117°. Das so gewonnene ziemlich reine Präparat wurde zu Zinkäthyl getröpfelt, welches sich in einer Kohlensäureatmosphäre befand, nicht mehr als 20 bis 25 g für einen Versuch betrug und mit dem vierfachen seines Volums reinen Aethers verdünnt worden war. Nach Hinzufügung einiger Tropfen Aethylidenoxychlorids erwärmt man den Reactionskolben auf ca. 60° und trägt nun, während der letztere erkaltet, in kleineren Antheilen die ganze Menge des zu verwendenden Chlorids ein. Nach der Einwirkung hat sich die Masse in zwei Schichten gesondert, von welchen die untere der Hauptsache nach Zinkchlorid enthält, die obere aber eine ätherische Lösung der entstandenen organischen Verbindung ist. Dieselbe wird allmählich mit Wasser versetzt, mit diesem und ein paar Tropfen Schwefelsäure geschüttelt, von der wässerigen Schicht getrennt und über Chlorcalcium entwässert. Nachdem dann aus der so erhaltenen Flüssigkeit der Aether abdestillirt worden ist, läßt sich nach wiederholtem Fractioniren, Erhitzen mit Natronlauge und endlich am aufsteigenden Kühler mit wenig Natrium (um das Product von seinem geringen Gehalt an Chlor zu befreien) ein zwischen 120 und 121° siedendes Product gewinnen, welches aus *secundärem Butyläther* [Dibutylenhydrat $= \left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH\right)_2O$] besteht. Dieser Aether wurde durch dreistündiges Erhitzen mit dem achtfachen seines Volums an rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130° im verschlossenen Rohr in zwischen 116·5 bis 118° siedendes *Jsobutyljodür* verwandelt und konnte aus diesem durch Zersetzung mit essigs. Silber *secundärer essigs. Butyläther,* sowie aus dem letzteren durch Verseifen mit starker Kalilauge im

verschlossenen Rohr bei einer dreifsig Stunden lang unterhaltenen Temperatur von 120° *secundärer Butylalkohol* erhalten werden. Bei der Oxydation mittelst Chromsäure zerfiel der letztere in Essigsäure.

A. Zeller und G. Hüfner (1) haben Ihre Versuche (2) zur Darstellung von *Glycol* etwas ausführlicher beschrieben.

A. Butlerow (3) stellte durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Trimethylchloracetyl und Zersetzung des entstehenden Productes mit Wasser *Methylbutylketon* = $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ CO \\ CH_3 \end{matrix}$ dar. Die Reaction verläuft sehr energisch. Man verfährt in der Weise, dafs man allmählich 1 Mol. Trimethylchloracetyl zu 2 Mol. Zinkmethyl hinzufügt. Die Mischung bewirkt man in einer geräumigen Flasche unter Abkühlung mit Eiswasser und andauerndem Schütteln während des Zusatzes. Das Einwirkungsproduct wird gleich weiter zersetzt, indem man demselben Wasser oder Schnee in kleinen Antheilen zusetzt. Nachdem die gröfste Menge des ausgeschiedenen Zinkhydroxyds durch Zusatz von Salzsäure gelöst, destillirt man und trocknet das dem Wasser aufschwimmende neue Aceton mit Kaliumcarbonat und schliefslich mit etwas Phosphorsäureanhydrid, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einwirkt. Da sich diese Flüssigkeit in allen ihren chemischen Eigenschaften als identisch mit Pinakolin erwies, so war durch obige Synthese eine experimentelle Bestätigung der schon früher (4) von Butlerow ausgesprochenen Ansicht über die *Constitution des Pinakolins* gewonnen. — Das *Pinakon* betrachtet Butlerow entweder als Tetramethyläthylenglycol, $\begin{matrix} C(CH_3)_2HO \\ | \\ C(CH_3)_2HO \end{matrix}$, oder als Tetramethyläthylidenglycol, $\begin{matrix} C(CH_3)_3 \\ C(CH_3)(HO)_2 \end{matrix}$, je nachdem man zu Gunsten letzterer Annahme

(1) J. pr. Chem. [2] **11**, 229. — (2) Jahresber. f. 1874, 822. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. 1874, **19**, 464. — (4) Jahresber. f. 1873, 306.

die Leichtigkeit berücksichtigt, mit welcher aus Pinakon Wasser abgespalten werden kann, oder für die erste Formel das leichte Zerfallen der tertiären Alkohole in einen Aethylenkohlenwasserstoff und in Wasser als mafsgebend erachtet.

Nach A. Sabanejeff (1) erhält man das *Acetylendibromür* ($C_2H_2Br_2$) (2) leicht nach folgender Methode. Man sättigt reinen Alkohol mit Acetylengas aus Acetylenkupfer, fügt der Lösung eine berechnete Menge Brom hinzu, leitet von neuem Acetylen ein, versetzt wiederum mit Brom und wiederholt diese Operationen mehrmals. Aus dem so gewonnenen Product wird durch Wasser ein Oel abgeschieden, welches nach dem Waschen aus dem Salzbade von den bis 115° siedenden Antheilen befreit wird. Die zurückbleibende Flüssigkeit enthält das Dibromür, das durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf sich rein gewinnen läfst. Durch Einwirkung von Natrium zerlegt es sich unter Bildung von Tribromäthylen (siehe unten). — *Acetylendijodür* ($C_2H_2J_2$) (3) bereitet man zweckmäfsig auf die Weise, dafs man Acetylen in ein System von Kölbchen leitet, welche mit reinem Alkohol befeuchtetes Jod enthalten und fortwährend in schüttelnder Bewegung sich befinden. Das Rohproduct ist leicht rein zu gewinnen durch Abwaschen mit Wasser, Schütteln mit schwacher Kalilauge, Pressen und Sublimation. Der Körper schmilzt bei 73°, krystallisirt in langen Nadeln und besitzt ein spec. Gew. von 3,303 bei 21°. — Als Nebenproduct bei der Bereitung des Acetylendijodürs entsteht ein mit diesem *isomeres*, flüssiges Product, welches sich am Lichte rasch unter Abscheidung von Jod zersetzt und weder für sich noch mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirt werden kann. Es besitzt das spec. Gew. 2,942 bei 21°. — Bei der Darstellung des *Acetylentetrabromürs* ($C_2H_2Br_4$) (4) durch Einleiten von Acetylen in unter Wasser befindliches Brom bildet sich *festes Tribromäthylen* (C_2HBr_3) in farblosen Tafeln, die sich wenig in Alkohol, reich-

(1) Ann. Chem. 178, 109. — (2) Berthelot, Jahresber. f. 1862, 446. — (3) Derselbe, Jahresber. f. 1864, 488. — (4) Reboul, Jahresber. f. 1862, 444.

lichen in Aether und Chloroform lösen, bei 175° schmelzen und beim Destilliren des rohen Acetylentetrabromürs mit Wasserdampf in der Retorte zurückbleiben. — Im Anschlufs an vorstehende Beobachtungen theilt Sabanejeff das Verhalten einiger Reagentien gegen *Acetylentetrabromür* mit. Alkoholisches Kali zersetzt dasselbe nur schwierig, alkoholisches Ammoniak dagegen bei 100° fast vollständig unter Abscheidung kohliger Producte in Bromammonium und *flüssiges Tribromäthylen* (C_2HBr_3) (1). Letzteres, und zwar vom Siedepunkte 162 bis 163°, bildet sich auch durch Einwirkung von essigs. Kalium auf das in Alkohol gelöste Tetrabromür bei 120 bis 140°. Löst man das Acetylentetrabromür (1 Mol.) in Anilin (2 Mol.) auf und fügt allmählich Kaliumhydroxyd (4 Mol.) hinzu, welches sich in alkoholischer Lösung befindet, so kann ein Rohproduct gewonnen werden, aus welchem man durch weitere Reinigung mittelst Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol *Acetylentriphenyltriamin* $\left(\begin{matrix} HC-NHC_6H_5 \\ >N.C_6H_5 \\ HC-NHC_6H_5 \end{matrix}\right)$ erhält. Dasselbe krystallisirt in zarten seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 190°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und löst sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol, sowie in Anilin, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform reichlicher. Mit Säuren bildet es Salze. *Chlorwasserstoffs. Acetylentriphenyltriamin* ($C_{20}H_{19}N_3$, HCl) bildet eine in Wasser leicht, in Chlorwasserstoffsäure nicht lösliche Verbindung, die mit Platinchlorid einen Niederschlag von der Formel $(C_{20}H_{19}N_3)_2, 2HCl, PtCl_4$, mit Quecksilberchlorid einen solchen von der Formel $(C_{20}H_{19}N_3, HCl)_4, (HgCl_2)_3$ giebt.

Nach E. Bourgoin (2) ist das *gechlorte Acetylenperbromid* ($C_2Cl_2Br_2Cl_2$) (3) isomer mit dem *Perchloräthylenbromid* ($C_2Cl_4Br_2$). Der früheren Mittheilung zufolge verliert das erstere beim Erhitzen auf 185° sämmtliches Brom, indem es sich in den Körper

(1) Lennox, Jahresber. f. 1861, 652. — (2) Compt. rend. 91, 48; Ann. chim. phys. [5] 6, 138; Bull. soc. chim. [2] 34, 114. — (3) Jahresber. f. 1874, 328.

C_2Cl_4 verwandelt, allein neuerdings wurde constatirt, dafs dabei als Zwischenproduct eine Verbindung von der Formel $C_2Cl_2Br_2$ entsteht. Dagegen liefert das Perchloräthylenbromid in gleicher Weise behandelt direct C_2Cl_4. Erhitzt man die Bromide mit einem Gemenge aus Anilin und Toluidin auf 150° resp. 170°, so verwandelt sich das Perchloräthylenbromid unter Bildung von chlorwasserstoffsaurem Rosanilin in Perchloräthylen (C_2Cl_4), während das gechlorte Acetylenperbromid unter Entstehung desselben Nebenproducts in einen neuen Körper, das *Chlorbromäthylen* ($C_2Cl_2Br_2$) übergeht. Letzteres besteht aus einer farblosen, bei – 16° erstarrenden und gegen 130° siedenden Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch. Es verbindet sich mit Brom zu *Chlorbromäthylenbromid* ($C_2Cl_2Br_2, Br_2$), einem krystallinischen Körper.

F. Flawitzky (1) hat Seine (2) Methode zur Darstellung des *Isopropylalkohols* ein wenig ausführlicher veröffentlicht.

A. Claus und Kühtze (3) haben das *Isopropylsulfhydrat* (4) (C_3H_7SH) in reichlicherer Menge als bei Ihren ersten Versuchen durch Wechselwirkung von *wässerigem* Kaliumsulfhydrat gegen Isopropyljodid erhalten. Der Körper besteht aus einer in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslichen Flüssigkeit, welche durch Oxydation mittelst Chromsäure in eine Verbindung übergeht, die zwischen 165 und 170° siedet und wahrscheinlich mit der von Wislicenus (5) aus Aceton dargestellten von der Formel $C_6H_{12}S_2$ identisch ist. Letztere wird durch Oxydation mittelst Salpetersäure in eine sehr hygroskopische Sulfosäure (6) übergeführt, welche leicht lösliche Metallsalze bildet. — Als Nebenproduct bei der Bereitung des Isopropylsulfhydrats läfst sich das *Isopropylsulfid* ($(C_3H_7)_2S$) abscheiden, eine bei 116 bis 120° siedende Flüssigkeit.

Perchlorpropan (C_3Cl_8) (7) spaltet sich nach F. Krafft

(1) Ann. Chem. 175, 380. — (2) Jahresber. f. 1874, 332. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 532. — (4) Jahresber. f. 1872, 317. — (5) Jahresber. f. 1869, 514. — (6) Jahresber. f. 1872, 318. — (7) Dieser Bericht S. 246.

und V. Merz (1) durch Erhitzen auf 300° in *Perchlormethan* (CCl_4) und *Perchloräthylen* (C_2Cl_4).

Primäres *Dibromnitropropan* CH_3-CH_2-(CBr_2)-NO_2 (2) entsteht nach Victor Meyer (3) aus dem entsprechenden Nitropropan (4) ohne Nebenproducte, wenn man dieses anfangs mit Brom im Ueberschufs, darauf mit Kalilauge bis zur Neutralisation, abermals mit Brom und endlich wieder mit der Lauge versetzt. Das sich abscheidende Oel reinigt man durch Destillation mit Wasserdampf.

A. Claus und Hörmann (5) haben vergeblich versucht, durch *Einwirkung von Cyankalium auf Monochlorpropylen* (C_3H_5Cl) und Behandlung der Reactionsmasse mit Kali eine Säure zu erhalten. Der Kohlenstoff des Cyankaliums wird dabei vollständig zu Kohlensäure verbrannt.

L. Markownikoff (6) ist durch Wiederholung Seiner (7) von Henry (8) kritisirten Versuche über das *Propylenchlorhydrin* zu derselben früher von Ihm ausgesprochenen Ansicht gelangt, dafs nämlich dem letzteren die Constitution CH_3-CHOH-CH_2Cl zukomme und nicht, wie Henry glaubt, CH_3-CHCl-CH_2OH. Das fragliche Chlorhydrin wird wirklich durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in *Monochloraceton* verwandelt, welches letztere mit dem aus Aceton und Chlor dargestellten Körper völlig identisch befunden wurde. Durch weitere Oxydation konnte aus dem von dem Chlorhydrin stammenden Chloraceton Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure, wahrscheinlich neben Ameisensäure, erhalten werden, dagegen keine Chlorpropionsäure, welche aufgetreten wäre, wenn sich bei der besprochenen Reaction (nach Henry) *Monochlorpropionsäurealdehyd* gebildet hätte. — Rauchende Salpetersäure greift das Monochloraceton bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1300. — (2) Jahresber. f. 1874, 315. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 817 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1874, 334. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 101. — (6) Compt. rend. 81, 668, 728 u. 776; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1683 (Corresp.). — (7) Jahresber. f. 1870, 449. — (8) Jahresber. f. 1874, 335.

gewöhnlicher Temperatur nicht, dagegen unter Oxydation zu Oxalsäure bei 100° an.

A. Renard (1) erhielt aus Glycerin *Glycerinaldehyd* ($C_3H_6O_3$) neben Ameisensäure, Essigsäure und etwas Glycerinsäure durch Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf dasselbe. Man mischt zweckmäfsig hierzu 3 Vol. Glycerin mit 2 Vol. Wasser, welches letztere durch etwa $^1/_{20}$ Th. Schwefelsäure angesäuert wurde und leitet in dieses Gemisch den Sauerstoff ein. Der Aldehyd ist in Wasser gut, in Alkohol, sowie Aether fast nicht löslich und bildet eine weifse amorphe, gegen 92° schmelzende Masse. Durch Einflufs oxydirender Mittel wird er in Ameisensäure resp. Essigsäure zerlegt.

Nach S. Kern (2) explodirt *Nitroglycerin* am heftigsten bei einer Temperatur von 262°. Bei 187° erfolgt nur ein Ausstofsen rother Dämpfe und bei 294° eine sehr schwache Explosion.

E. W. Prevost (3) stellt das *Epichlorhydrin* vortheilhaft auf die Weise dar, dafs Er zu 550 cbcm Dichlorhydrin, welches in einer mit Kühler verbundenen Retorte schwach erwärmt wird, 250 g gepulverten Natronhydrats allmählich hinzufügt. Die hierbei erzeugte Wärme genügt, um das Wasser abzudestilliren, doch mufs man acht geben, dafs dieselbe eine Temperatur von 130° nicht überschreite. Nach Beendigung der Einwirkung läfst sich durch Erwärmen der Retorte fast reines Epichlorhydrin abdestilliren.

H. v. Gegerfelt (4) beschreibt unter dem Namen *Glycid* eine Substanz von der Formel $C_3H_6O_2$, welche Er durch Zersetzen in der Wärme des Epichlorhydrins mittelst Kaliumacetat erhielt. Anfänglich entsteht hierbei der *Essigsäure-Glycidäther* ($C_5H_8O_3$), welcher eine bewegliche, bei 168 bis 169° siedende Flüssigkeit darstellt, von ätherischem Geruch. Durch Natriumhydroxyd wird derselbe (in ätherischer Lösung) in Glycid und

(1) Compt. rend. **81**, 188. — (2) Chem. News **31**, 158. — (3) J. pr. Chem. [2] **12**, 160. — (4) Bull. soc. chim. [2] **23**, 160.

Natriumacetat verwandelt, welches erstere nach der Reinigung durch fractionirte Destillation eine zwischen 161 und 163° siedende, nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit ist. Der Körper verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure und mit Wasser erhitzt geht er in Glycerin über. Saures schwefels. Kalium verwandelt ihn in Acroleïn.

A. Martinoff (1) giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, dafs Er durch Wechselzersetzung von Dichlorpropylen (2) ($C_3H_4Cl_2$) mit essigsaurem Kalium *Monochlorallylessigäther* ($C_3H_4Cl . OC_2H_3O$) als eine in Wasser ziemlich unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 156 bis 159° erhalten habe.

A. Pinner (3) hat auf *Allylendichlorid* (= Dichlorallylen, siehe unten) rauchende Salpetersäure einwirken lassen, ohne jedoch dabei zu bestimmten Resultaten zu gelangen.

Aus Versuchen von A. Pinner (4) erhellt, dafs der bisher als Dichlorallylen ($C_3H_2Cl_2$) angesehene, aus sogen. Crotonchloral (5) (gebildet durch Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd) entstandene Körper die Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$ besitzt, demzufolge *Allylendichlorid* benannt werden mufs.

Den früher (6) von Ihm beschriebenen *Propargylverbindungen* reiht L. Henry (7) noch die folgenden an : *Propargylmonochlorür* (C_3H_3Cl) entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Propargylalkohol und stellt eine bewegliche, unangenehm riechende, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit dar vom Siedepunkte 65° und dem spec. Gew. 1,0454 bei 5°. — *Propargylmonojodür* (C_3H_3J) bildet sich aus dem Propargylalkohol durch Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor. Dasselbe ist ein in kleinen Nadeln krystallisirender, bei 48 bis 49° schmelzender, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether reichlich löslicher Körper, der bei der Destillation sich zersetzt. — Im Anschlufs hieran erwähnt Henry, dafs der Propargylalkohol durch Kalium-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1318. — (2) Jahresber. f. 1872, 321. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 959. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 898 und 1282 und 1561. — (5) Dieser Bericht, Aldehyde der Fettreihe. — (6) Jahresber. f. 1874, 343. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 398.

hydroxyd glatt in Acetylen und Ameisensäure zerfalle ($C_3H_3OH + KOH = C_2H_2 + CHO_2K$).

Nach E. Wagner (1) entsteht bei der Reaction von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid *secundärer Butylalkohol*.

J. Kanonnikoff und Alex. Saytzeff (2) berichten ausführlicher über eine neue *Synthese des secundären Butylalkohols* (3). Gleiche Moleküle Jodmethyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther werden in einem Kolben mit so viel Zink versetzt, dafs dieses die Flüssigkeit überragt und wird dem Ganzen noch etwas Zinknatrium hinzugefügt. Der Apparat steht unter Quecksilberverschlufs, ist mit einem Kühler verbunden und wird im Wasserbade gelinde erwärmt. Nach Beendigung der Reaction, die circa vier Tage in Anspruch nimmt, zerstöfst man den Kolbeninhalt, trägt ihn in Eiswasser ein, dem später Salzsäure bis zur Auflösung des ausgeschiedenen Zinkoxydhydrats hinzugefügt wird und destillirt die Masse. Wenn in dem Destillat sich keine Oeltropfen mehr zeigen, wechselt man die Vorlage und fährt mit der Operation so lange fort, als aus der übergehenden Flüssigkeit noch durch Kaliumcarbonat etwas abgeschieden wird. Das zweite Destillat hinterläfst nach dem Hinzufügen von Kaliumcarbonat, Abheben des Alkohols und Rectification desselben eine Flüssigkeit, welche dem über Kaliumcarbonat getrockneten Oele des ersteren Destillats hinzugefügt und mit demselben der Einwirkung von Jodwasserstoffgas überlassen wird. Dadurch erhält man ein bei 119 bis 120° siedendes Jodür (C_4H_9J), das mit Bleioxydhydrat in den gewünschten secundären Butylalkohol sich umsetzt. Derselbe siedete zwischen 98 und 100° und lieferte bei der Oxydation anfangs Methyläthylketon, später Essigsäure, wodurch die Structur des synthetischen Alkohols = CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 feststeht.

A. Freund (4) hat, den bisherigen Angaben entgegen, ein Vorkommen von *Trimethylcarbinol* unter den Producten der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1688 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. 175, 374. — (3) Jahresber. f. 1874, 347. — (4) J. pr. Chem. [2] 12, 25; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 388.

alkoholischen Gährung nicht constatiren können. Seine Versuche beweisen indeſs, daſs bei der Einwirkung von Salzsäure auf die rohen Fuselöle (behufs der Trennung der Alkohole durch die Chlorüre) der darin enthaltene *Isobutylalkohol* theilweise in Trimethylcarbinol verwandelt wird. Reiner Isobutylalkohol (1 Th.) wird durch Sättigen mit Chlorwasserstoff, Hinzufügen von der zehnfachen Gewichtsmenge roher concentrirter Salzsäure und eintägigem Erhitzen im Wasserbade in ein Chlorür übergeführt, welches 36 Proc. Trimethylcarbinolchlorür enthält. Aehnlich wie Chlorwasserstoff wirken auch Brom- und Jodwasserstoff. Um aus dem Trimethylcarbinolchlorür den Alkohol zu gewinnen, schüttelt man das Rohproduct nach Abtrennung von einer wässerigen Schicht mit etwas rauchender Salzsäure durch, um geringe Menge unveränderten Butylalkohols zu entfernen, und erhitzt es darauf mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser in einem verschlossenen Rohr. Die wässerige Flüssigkeit trennt man nun von dem unangegriffenen Chlorür und destillirt sie, sättigt sodann das Destillat mit rohem kohlens. Kalium und entwässert endlich den so abgeschiedenen Alkohol mit dem letzteren. Der nach der Rectification gewonnene reine Körper besitzt den Schmelzpunkt bei 29° und den Siedepunkt bei 83 bis 84°.

A. Eltekoff (1) theilt mit, daſs das *Isobutylbromür* durch Anwendung groſser Hitzegrade (230 bis 240°) in *tertiäres Butylbromür* verwandelt werden könne. Diese Erscheinung ist sehr wahrscheinlich dadurch bedingt, daſs das Isobutylbromür anfangs in Isobutylen und Bromwasserstoff zerfällt, welche Dissociationsproducte sich später zu tertiärem Butylbromür vereinigen.

Prunier (2) theilt Versuche über die *Einwirkung von Chlor auf Isobutyljodid* mit. Dabei ensteht anfänglich ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Cl und danach verschiedene weitere Substitutionsproducte, von denen eines, welches im Va-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 263 (Corresp.) und 1244. — (2) Compt. rend. 80, 1603; Bull. soc. chim. [2] 24, 24.

cuum zwischen 146 und 148° siedete, ungefähr der Formel $C_4H_4Cl_6$ entsprach.

E. Demole (1) hat Seine (2) Mittheilung über *primäres Isonitrobutan* $[(CH_3)_2=CH-CH_2NO_2]$ etwas ausführlicher veröffentlicht.

N. Grabowsky (3) hat durch Oxydation von normalem Butylsulfid mittelst Salpetersäure zwei Körper, das *Butylsulfoxyd* $(C_4H_9)_2SO$ und das *Butylsulfon* $(C_4H_9)_2SO_2$, erhalten. Ersterer wird durch Eintröpfeln von normalem Butylsulfid in Salpetersäure von 1·3 specifischem Gewicht dargestellt. Die Reaction mäfsigt man zweckmäfsig durch Abkühlen des Gemisches und nach Beendigung desselben erhitzt man dieses kurze Zeit auf dem Wasserbade und verdünnt danach mit Wasser. Zur Reinigung des hierbei sich abscheidenden Oels extrahirt man dasselbe mittelst Aether, wäscht das Extract mit Wasser und wässerigem Natriumcarbonat, entfernt davon den Aether und schmilzt die so gewonnene feste Masse mehrmals um. Das Butylsulfoxyd krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 32°, zersetzt sich bei der Destillation, ist in Wasser nicht, dagegen in Alkohol sowie Aether leicht löslich und wird bei der Reduction in Butylsulfhydrat verwandelt. — Butylsulfon gewinnt man durch Eintröpfeln von Butylsulfid in vorher erhitzte rauchende Salpetersäure und wird dasselbe auf ähnliche Weise, wie das Butylsulfoxyd, nur mit dem Unterschiede gereinigt, dafs man die feste rohe Substanz vor dem Umschmelzen, nachdem sie stark abgekühlt worden ist, abprefst und aus Alkohol mit Hinzufügen von Thierkohle umkrystallisirt. Der reine Körper stellt plattenförmige, in Alkohol sowie Aether leicht lösliche Nadeln dar, welche bei 43·5° schmelzen, bei 32·5° wieder erstarren und bei der Reduction Butylsulfhydrat liefern. — Im Anschlufs an obige Mittheilungen erwähnen Alex. Saytzeff und N. Grabowsky, dafs sie das spec. Gew. des *normalen Butylsulfhydrats* (4) bei 0° zu

(1) Ann. Chem. **175**, 142. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 350. — (3) Ann. Chem. **175**, 348. — (4) Jahresber. f. 1874, 344.

0·858, bei 16° bezogen auf Wasser von 0° zu 0·843; dasjenige des *normalen Butylsulfids* (1) bei 16° bezogen auf Wasser von 0° zu 0·8386 gefunden haben.

N. Grabowsky und Alex. Saytzeff (2) haben von Neuem dargethan, dafs das aus normalem Butylalkohol dargestellte *Butylen*(3) identisch ist mit dem Aethylvinyl (C_2H_5-CH=CH_2) aus Zinkäthyl und Monobromäthylen. Das aus dem fraglichen Butylen dargestellte Bromür ($C_4H_8Br_2$; Siedep. 164 bis 165°) lieferte durch essigs. Silber und Eisessig (auf dem Wasserbade dreifsig Stunden lang erhitzt) einen *Essigsäurebutylglycoläther*, der nach der Verseifung mittelst Aetzkali oder Aetzbaryt ein bei 190 bis 193° siedendes Butylglycol gab. Die Verseifung mittelst Aetzkali erfolgte auf die Weise, dafs man das letztere nach vorhergehendem Schmelzen und Pulvern in kleinen Portionen in den Aether eintrug, unter sorgfältigem Umrühren der Mischung und darauf aus dem Reactionskolben das Glycol abdestillirte. Bei der Verseifung mittelst Aetzbaryt wurde der Aether vorher mit Wasser verdünnt und nach dem Eintragen des Baryts bis zur stark alkalischen Reaction 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, und wenn nöthig von neuem mit Baryt versetzt, sowie abermals erhitzt. Das so gewonnene *Butylglycol* ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche dickflüssige Substanz vom Siedepunkt 191 bis 192° und dem spec. Gew. 1·0189 bei 0°. Durch vorsichtige Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure wird aus demselben ein Gemenge von Glycol- und Glyoxylsäure gebildet, das sowohl durch die Darstellung der Kalk- als auch der Zinksalze sich erwies. Die weingeistige Mutterlauge der Kalksalze enthielt fast reinen glycols. Kalk.

N. Nevole (4) erhielt durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Gährungsbutylalkohol zwei *isomere Butylene*, welche durch

(1) Jahresber. f. 1874, 345. — (2) Ann. Chem. **179**, 325; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1682 (Corresp.). — (3) Alex. und M. Saytzeff, Jahresber. f. 1870, 484; Lieben und Rossi, Jahresber. f. 1871, 412. — (4) Bull. soc. chim. [2] **24**, 122.

fractionirte Destillation ihrer Dibromüre von einander getrennt werden können. Zum gröfsten Theil resultirt dabei das bekannte, bei 158 bis 159° siedende *Dibromür des Pseudobutylens* (1) und der kleinste Theil des Rohproductes besteht aus einem bei 147 bis 148° siedenden *Dibromür*, welches vielleicht mit demjenigen *des Isobutylens* (2) identisch ist.

A. Butlerow (3) berichtet in einer kurzen Notiz, dafs Er durch *Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf flüssiges Isobutylen* bei gewöhnlicher Temperatur *Trimethylcarbinol*, bei erhöhter Temperatur (in zugeschmolzenen Röhren) dagegen *Diisobutylen* erhalten habe.

F. Loidl (4) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf tertiären Butylalkohol eine Flüssigkeit, welche unter 300 mm Druck bei 185 bis 188° siedete und annähernde analytische Zahlen für *Pentachlorbutylen* ($C_4H_3Cl_5$) gab.

J. Osipoff (5) gelangt in einer Untersuchung über das Verhalten des bei 35° siedenden Amylens gegen Schwefelsäure (6) zu dem mit Wahrscheinlichkeit auszusprechenden Resultat, dafs je nach der Concentration der hierbei verwendeten Säure sich dadurch bald secundärer Amylalkohol (*Amylenhydrat*) (7), bald tertiärer Amylalkohol (*Dimethyläthylcarbinol*) bilde. Letzterer entsteht auf folgende Weise. In einem durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz gekühlten, Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·67 (bei 20°) enthaltenden Kolben läfst man tropfenweise das Amylen fliefsen und schüttelt die Masse, nachdem zwei bis drei Tropfen aufgefallen sind, jedesmal heftig um. Das nach der Einwirkung mit Wasser versetzte Product scheidet eine zum gröfsten Theil aus unverändertem Amylen neben wenig Diamylen bestehende Flüssigkeit ab und die wässerige Lösung hinterläfst mit geschmolzener Potasche versetzt ein obenaufschwimmendes

(1) Wurtz, Jahresber. f. 1857, 462. — (2) Butlerow, Jahresber. f. 1869, 364. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1688 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1017 (Corresp.). — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 542 (Corresp.) und 1240. — (6) Siehe unten, S. 287. — (7) Siehe Flawitzky, Jahresber. f. 1872, 344.

Oel, welches nach dem Trocknen über Aetzbaryt und der Rectification sich als ein Amylalkohol vom Siedepunkte 96 bis 97° erwies. Derselbe giebt mittelst Jodwasserstoff ein bei 115 bis 120° siedendes Jodür ($C_5H_{11}J$) und erstarrt bei —30° vollkommen, wodurch er als Dimethyläthylcarbinol erkannt wurde. — Läfst man unter übrigens denselben Bedingungen Schwefelsäure von 1·545 (bei 20°) auf das erwähnte Amylen einwirken, so erhält man einen von 102 bis 105° siedenden Amylalkohol, der hiernach als Amylenhydrat erscheint.

Ueber das von G. Wagner und Alex. Saytzeff (1) bereitete *Diäthylcarbinol* [$(C_2H_5)_2 . CHOH$], ein neues Isomeres des Amylalkohols, wird neuerdings (2) von Denselben ausführlicher berichtet. Zur Darstellung desselben übergiefst man feinkörniges Zink mit einem Gemisch von so viel Ameisensäureäther (1 Mol.) und Aethyljodür (4 Mol.), dafs das erstere die Flüssigkeit eben überragt, setzt ein wenig Zinknatrium hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade in einem mit einem Kühlrohr verbundenen und durch Quecksilber abgesperrten Kolben, bis keine Gasentbindung mehr statthat; sodann wird bei der Temperatur des siedenden Wassers die Reaction so lange im Gange erhalten, bis eine krystallinische Masse sich gebildet hat. Dieselbe wird durch Hineinwerfen in Eiswasser, dem etwas Salzsäure hinzugefügt ist, zersetzt und danach mit dem Wasser destillirt. Dabei resultirt ein Oel und eine wässerige Flüssigkeit, welche letztere mit Potasche zusammengebracht eine obenaufschwimmende Schicht abscheidet, aus welcher mittelst des Wasserbades die niedrig siedenden Antheile entfernt werden. Fügt man nun zu dem erhaltenen Rückstande Wasser, so hinterbleibt ein Oel, welches mit dem ersteren vereinigt das rohe Diäthylcarbinol vorstellt. Dasselbe liefert mit gasförmigem Jodwasserstoff behandelt und nach mehrfachem Rectificiren des so gewonnenen Productes das *Jodür* ($C_5H_{11}J$) *des Diäthylcarbinols* als eine bei 145° siedende, nach Terpentinöl riechende Flüssig-

(1) Jahresber. f. 1874, 352. — (2) Ann. Chem. 175, 351.

keit, vom spec. Gew. 1·528 bei 0°. Durch Einwirkung von essigs. Silber mit Eisessig auf das Jodür anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später bei der Temperatur des warmen Wasserbades entsteht der *Essigsäurediäthylcarbinoläther*, eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 132° und dem spec. Gew. 0·909 bei 0°. Diese läfst sich durch Kaliumhydroxyd im zugeschmolzenen Rohr bei 130°, oder auch auf die Weise in den Alkohol verwandeln, dafs man sie mit dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt, Bleihydroxyd hinzufügt und am Rückflufskühler auf dem Wasserbade damit 48 Stunden lang erhitzt. Gewöhnlich hat man danach noch mehrmals, nachdem das Flüssige abdestillirt ist, diesem Bleihydroxyd hinzuzumischen und zu erhitzen, und gewinnt man sodann nach Vereinigung sämmtlicher Destillate, mehrfacher Rectification und Hinstellen der gewonnenen Flüssigkeit successive über geschmolzener Potasche und Aetzbaryt das reine *Diäthylcarbinol*. Es besteht aus einer in Wasser schwer löslichen, Husten erregenden Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·832 bei 0°, dem Siedepunkte 116 bis 117° bei 736·3 mm Druck (red. auf 0°) und der Zusammensetzung $C_5H_{12}O$. Dieser Alkohol gab bei der Oxydation auf dem Wasserbade mittelst einer achtprocentigen wässerigen Lösung von zweifach-chroms. Kalium, dem eine zur Erzeugung von Chromsäure genügende Menge Schwefelsäure beigemischt war, eine Substanz von der Formel $C_5H_{10}O$ (Diäthylketon, Siedep. 104°), die mit zweifach-schwefligs. Natrium zu einer krystallinischen Verbindung sich vereinigte. Durch fortgesetzte Oxydation mit einer gröfseren Menge derselben Chromsäuremischung wird aber Essigsäure neben Propionsäure gebildet. — Um die *Structur des Diäthylcarbinols* und seine Isomerie mit den übrigen bekannten Amylalkoholen weiter aufzuhellen, haben G. Wagner und Alex. Saytzeff (1) das demselben zugehörige *Amylen* bereitet, durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf das oben erwähnte Jodür, zu wel-

(1) Ann. Chem. **175**, 373 und **179**, 302 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1682 (Corresp.); vgl. auch unten Flawitzky, *Amylen*.

chem Zwecke das letztere in die zum Sieden gebrachte alkoholische Lösung eingetröpfelt wurde. Das gewonnene Amylen unterschied sich zwar in seinem Siedepunkte (36°) kaum von dem gewöhnlichen Amylen (35° Siedep.), aber durch Addition von Brom zu demselben entstand ein *Amylenbromür* ($C_5H_{10}Br_2$), welches als eine nicht ohne Zersetzung bei 178° (bei 758·8 mm Druck, bezogen auf 0°) siedende Flüssigkeit mit dem gewöhnlichen Amylenbromür (Siedep. 170 bis 175°) isomer erschien; es besafs das spec. Gew. 1·7087 bei 0°. Das durch den Essigäther und Verseifen desselben mittelst Aetzbaryt daraus dargestellte *Amylglycol* ($C_5H_{10}(OH)_2$) war seinen physikalischen Eigenschaften zufolge gleichfalls isomer sowohl mit dem gewöhnlichen Amylglycol (Siedepunkt 177°), als auch mit dem von Flawitzky (1) erhaltenen Körper. Ersteres ist eine syrupartige Flüssigkeit, welche sowohl in Aether, als auch in Wasser sich löst, den Siedepunkt bei 187·5° (Druck 759·9 mm auf 0° bezogen) und das spec. Gew. 0·9945 bei 0° besitzt. Bei der in folgender Weise auszuführenden Oxydation dieses Glycols entstand neben Kohlensäure sowie Essigsäure *α-Oxybuttersäure* und etwas Glycolsäure. Zu dem Ende wurde unter 2 Th. einer wässerigen Lösung desselben (1 : 3), die sich in einem Cylinder befand, vermittelst einer Trichterröhre 1 Th. Salpetersäure und nun der Apparat in Verbindung mit Barytwasser enthaltenden Kugeln gebracht. Der Cylinder stand in Wasser und enthielt nach Beendigung der Reaction eine Flüssigkeit, welche durch Hinstellen über Schwefelsäure und Aetzkalk an den letzteren die flüchtigen Säuren abgab, die der Hauptsache nach aus Essigsäure neben vielleicht auch wenig Ameisensäure bestanden. Die nicht flüchtigen Säuren der Reactionsmasse spalteten sich mittelst Ueberführung in die Kalksalze in ein in Alkohol lösliches und ein anderes in Alkohol unlösliches Salz, von denen das erstere als dasjenige der α-Oxybuttersäure, das andere der Glycolsäure sich erwies. — Nach Wagner und Saytzeff geht daher aus obigen

(1) Siehe unten *Amylen*.

Versuchen hervor, dafs dem Amylen des Diäthylcarbinols die Structur CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 und dem diesem entsprechenden Glycol die folgende zukommt : CH_3-CH_2-CHOH-CHOH-CH_3. — Behandelt man das Amylen des Diäthylcarbinols von neuem mit Jodwasserstoff (1), so resultirt das Jodür des *Methylpropylcarbinols*, dessen Alkohol bei der Oxydation mittelst Chromsäure unter den oben für Diäthylcarbinol erwähnten Bedingungen anfangs Methylpropylketon (Siedep. 103°), später nach fortgesetzter Oxydation Propionsäure und Essigsäure lieferte.

Nach A. Eltekoff (2) wird *Amylbromür* analog dem Isobutylbromür (siehe oben) bei einer Temperatur von 230 bis 240° durch Dissociation und Association in eine isomere Verbindung und zwar in *bromwasserstoffs. Amylen* übergeführt.

F. Flawitzky (3) studirte eingehender das Verhalten der *Amylene aus Gährungsamylalkohol*, wodurch sich die Isomerie des bei 25° siedenden (4), aus dem Jodür des Alkohols mittelst Kali erhaltenen, mit dem bei 35° siedenden (5), bei der Destillation des Alkohols über Chlorzink entstehenden Amylens ergab. Zwar liefern die beiden Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Jodwasserstoff das gleiche Amyljodür (Siedep. 129 bis 130°), welches mittelst Ueberführung in den Essigäther je einen Amylalkohol giebt, dessen Siedepunkte (104 bis 105°) und spec. Gew. (0·826) identisch waren und bei dessen Oxydation mittelst einer fünfprocentigen wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur nur Aceton entstand; allein die daraus dargestellten Glycole bewiesen unzweifelhaft ihre Isomerie. Zur Bereitung des Glycols aus dem bei 25° siedenden Amylen wurde dessen *Bromür* ($C_5H_{10}Br_2$), welches eine bei 185 bis 190° nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit darstellt, durch Silberacetat und Eisessig (auf dem Wasserbade) in den rohen, über 140° kochenden Essigäther verwandelt und dieser

(1) Ann. Chem. **179**, 313; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1682 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1244. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 263 (Corresp.); Ann. Chem. **179**, 340. — (4) Flawitzky, Jahresber. f. 1873, 336. — (5) Balard, Jahresber. von Berzelius f. 1845.

durch Destillation mit pulverförmigem, frisch geschmolzenem Kalihydrat verseift. Das so gewonnene rectificirte *Amylenglycol* besitzt den (corr.) Siedepunkt 206⁰ und bildet eine farblose, dicke, geruchlose Flüssigkeit, die mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist. Es ist daher isomer mit dem von Wurtz (1) dargestellten Amylenglycol aus dem bei 35⁰ siedenden Amylen. Aus einem Oxydationsversuch mittelst verdünnter Salpetersäure (2 : 3) geht hervor, dafs das neue Glycol dadurch in eine fünf Atome Kohlenstoff enthaltende Oxysäure verwandelt wird. Aus diesen Versuchen glaubt Flawitzky schliefsen zu können, dafs der von Ihm aus dem Amylen mit dem Siedepunkte 25⁰ dargestellte Alkohol ein secundärer, dafs aber der andere hier besprochene Alkohol (gewöhnliches Amylenhydrat) (2) trotz der mit jenem übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften ein tertiärer Alkohol sei. — Zu vorstehender Mittheilung macht Butlerow (3) eine Bemerkung.

P. Haubst (4) erhielt durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf *Valerylen* einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_7ClO_2$, welcher mit Basen Salze lieferte. Vielleicht war er eine Monochlorbuttersäure.

Diacetonalkohol nennt Heintz (5) eine aus Diacetonamin durch salpetrigs. Kalium entstehende Verbindung von der Formel $C_6H_{12}O_2$. Zu ihrer Darstellung wird saures oxals. Diacetonamin (6) in seinem dreifachen Gewicht heifsen Wassers gelöst und nach Erkalten der Lösung auf 5⁰, wobei ein Theil des gelösten Salzes sich abscheidet, in die stetig umzurührende Masse allmählich festes salpetrigs. Kalium eingetragen. Nach dem Eintragen läfst man mehrere Tage lang in Eiswasser stehen, erhitzt danach die Mischung einige Zeit auf 50 bis 60⁰, destillirt die sich abscheidende, zum gröfsten Theil aus Mesityloxyd bestehende Oelschicht ziemlich vollständig ab, entfernt den Rest der letzteren mit Hülfe eines Scheidetrichters von der wässe-

(1) Jahresber. f. 1858, 424. — (2) Wurtz, Jahresber. f. 1862, 449. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 264. — (4) Chem. News 32, 252. — (5) Ann. Chem. 178, 342. — (6) Jahresber. f. 1874, 528.

rigen Lösung, neutralisirt diese, wenn nöthig, durch kohlens. Kalium und schüttelt sie sodann mit Aether aus. Dadurch wird ein Auszug gewonnen, der auf gewöhnliche Weise behandelt ein zwischen 163·5 und 164·5° siedendes Liquidum, den Diacetonalkohol, hinterläfst. Derselbe bildet einen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbaren Syrup vom spec. Gew. 0·9306 bei 25°. Durch Natrium entsteht daraus unter Wasserstoffentwickelung ein Natriumderivat und aus diesem durch Chloracetyl eine Acetylverbindung. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet sich der Alkohol nicht, sondern er scheidet dabei sehr wahrscheinlich Mesityloxyd ab. — Heintz drückt die Structur des Diacetonalkohols durch die Formel: CH_3-CO-CH_2-COH=$(CH_3)_2$ aus.

Nach einer Untersuchung von O. Völker (1) entsteht *Aethylpropylcarbinol* (C_3H_7-CHOH-C_2H_5), ein neuer secundärer Hexylalkohol, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam und Wasser) auf *Aethylpropylketon* C_3H_7-CO-C_2H_5. Letzteres wird durch Destillation eines Gemenges von butters. und propions. Calcium gewonnen und siedet bei 122 bis 124°. Das Carbinol besitzt den (corr.) Siedepunkt zwischen 134·5 und 135·5° und das spec. Gew. 0·8335 bei 0°; es wird durch Oxydation mittelst Chromsäure in Aethylpropylketon und später Propionsäure übergeführt.

Th. M. Morgan (2) untersuchte die *Paraffine des Steinöls von Pensylvanien.* Normales, zwischen 68 und 70° siedendes, daraus rectificirtes *Hexan* verwandelt sich durch Einwirkung von Chlor (3) wesentlich in ein Gemenge von zwei Monochloriden, die bei der Verseifung mit alkoholischem Kali zwei durch Rectification nicht von einander zu trennende *Hexylene* vom Siedepunkte 68 bis 70° geben. Behandelt man jedoch dieselben mit Salzsäure derart, dafs man sie zuerst mit der concentrirten wässerigen Säure vermischt und nun durch das Gemisch einen Strom

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1019 (Corresp.). — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 301; Ann. Chem. **177**, 304. — (3) Schorlemmer, Jahresber. f. 1870, 499.

von Chlorwasserstoff leitet, so scheidet sich allmählich ein bei 116 bis 118° unter Zersetzung siedendes *Hexylchlorid* aus, während der zurückbleibende Antheil des Hexylens mit Salzsäure auf 130 bis 140° während zehn bis zwölf Stunden erhitzt ein anderes, bei 122 bis 124° siedendes *Hexylchlorid* liefert. Aus dem ersteren Chlorid erhält man den entsprechenden *Hexylalkohol* in kleiner Menge, wenn man es mittelst Essigsäure und essigs. Blei in den Essigäther verwandelt und letzteren verseift. Derselbe Alkohol entsteht übrigens viel leichter und in gröfserer Menge auf dieselbe Weise aus dem Jodid des betreffenden Hexylens, das sich aus diesem durch Schütteln mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure bildet. Er siedet bei 125 bis 129°, riecht nach Pfeffermünzöl und wird durch eine concentrirte Chromsäurelösung zuerst in ein bei 121 bis 124° siedendes *Keton*, sodann unter Oxydation des letzteren in Essigsäure und wahrscheinlich auch Propionsäure verwandelt. Das bei 122 bis 124° siedende Chlorid zerlegt sich, wenn es mit Essigsäure und Bleiacetat auf 120° erhitzt wird, der Hauptmenge nach in einen von dem besprochenen verschiedenen, zwischen 132 und 137° siedenden *Hexylalkohol*, welcher durch Chromsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein bei 124 bis 126° siedendes *Keton* zerfällt. Aus dem letzteren erhält man durch weitere Oxydation ein Gemisch von Säuren, das der Hauptsache nach aus Essigsäure und Buttersäure besteht. Morgan schliefst daraus, dafs der letztere Alkohol *Methylbutylcarbinol* (CH_3-CHOH-C_4H_9) sei. – Normales, aus dem Paraffin rectificirtes *Heptan* (Siedep. 96 bis 99°) gab ein Gemenge von zwischen 144 und 156° siedenden Monochloriden, welche zweckmäfsig nicht durch Kali, sondern derart zu Heptylenen zersetzt wurden, dafs man sie in Dampfform über Aetzkalk leitete, welcher auf eine unterhalb Rothgluth liegende Temperatur erhitzt war. Die dadurch gewonnenen *Heptylene*, welche zwischen 96 und 99° siedeten, wurden mit kalter Salzsäure nach Art der Hexylene (siehe oben) behandelt, wodurch ein Theil derselben ein *Heptylchlorid* lieferte, das unter Zersetzung zwischen 138 und 142° siedete und beim Erhitzen mit essigs. Kalium und Essigsäure in Chlorwasserstoff und Hep-

tylen sich zerlegte. Mittelst Jodwasserstoff in das entsprechende Heptyljodid verwandelt, kann aus dem letzteren durch Zersetzung mit essigs. Blei und nachheriger Verseifung des entstehenden Essigäthers ein zwischen 140 und 141° siedender *Heptylalkohol* gewonnen werden. Dieser Alkohol zerfällt durch Chromsäurelösung anfangs in ein *Keton*, später in ein Gemenge von Essigsäure und normaler Buttersäure. Das Keton siedet bei 137 bis 141°. — Derjenige Antheil der Heptylene, welcher durch kalte Salzsäure nicht angegriffen worden war, lieferte durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120° ein Jodid, das durch essigs. Blei bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei 120° neben Heptylen zu einem zwischen 170 und 174° siedenden Heptylacetat zerlegt werden konnte. Aus dem letzteren entsteht durch Verseifung ein *Heptylalkohol*, der den Siedepunkt zwischen 155 und 158° besitzt und durch kalte Chromsäurelösung zu einem bei 146 bis 149° siedenden *Keton* oxydirt wird, das bei weiter fortgeführter Oxydation in Essigsäure und Baldriansäure sich spaltet. Danach ist der letztere Alkohol *Methylpentylcarbinol* (1). — Bezüglich dieser Abhandlung macht Schorlemmer (2) einige Bemerkungen, auf welche wir verweisen müssen.

C. Schorlemmer (3) giebt an, daſs Er nach der Methode von Groves (4) zur Darstellung von Aethylchlorid und seiner Homologen den *primären Heptylalkohol* (5) nicht glatt in sein Chlorid überzuführen im Stande gewesen sei. Das entstehende Product war ein Gemenge aus primärem und secundärem Heptylchlorid. — Auch wenn Zinkchlorid mit siedendem Gährungsamylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff zusammengebracht wird, bildet sich ein Gemenge von primärem und secundärem *Amylchlorid*, und nicht, wie mittelst Chlorwasserstoff allein, das primäre Chlorid.

Nach einer Notiz von C. Schorlemmer (6) erhält man

(1) Schorlemmer, Jahresber. f. 1873, 348. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 306; Ann. Chem. **177**, 311. — (3) Chem. Soc. J. [2] **13**, 308; Ann. Chem. **177**, 301. — (4) Jahresber. f. 1874, 330. — (5) Grimshaw und Schorlemmer, Jahresber. f. 1873, 346. — (6) Ann. Chem. **177**, 303.

den *Heptylalkohol aus Oenanthol* am zweckmäſsigsten auf die Weise, daſs man das letztere in starker Essigsäure löst und in die abgekühlte Auflösung flüssiges Natriumamalgam einträgt. Der anfangs dabei entstehende *Essigsäureheptyläther* wird mittelst Aetzkali verseift und den gewonnenen Alkohol rectificirt man über Natrium. Letzterer siedet bei 155,5° bei 755 mm Druck und der Temperatur 14°.

E. Neison (1) giebt den Siedepunkt des reinen *Methylhexylcarbinols* zu 181 bis 182° und C. Schorlemmer (2) in einer Bemerkung zu 179,5° an. Von dem dem Alkohol anhängenden Methylhexylketon reinigt man ihn durch wiederholte Destillation über Aetzkali.

L. Henry (3) bereitete durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Isobutyron* ($(CH_3)_2$=CH-CO-CH=$(CH_3)_2$), welches durch trockene Destillation des isobuttersauren Kalks erhalten war, und Zersetzung des entstandenen Chlorürs $C_7H_{13}Cl$ durch alkoholisches Kaliumhydroxyd einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12} = *Tetramethylallen*, der eine sehr unangenehm riechende, bei etwa 70° siedende Flüssigkeit darstellt, mit Brom Additionsproducte giebt und dessen Constitution Er durch folgende Formel ausdrückt : (CH_3)=C=C=C=$(CH_3)_2$. — Das erwähnte Chlorür ist eine farblose Flüssigkeit, siedet zwischen 118 und 120° und besitzt bei 9° die Dichtigkeit 0,9513. In dem mittelst Phosphorpentachlorid erhaltenen Rohproduct kommt es gemengt mit der Verbindung $C_7H_{14}Cl_2$ vor, welche letztere aber bei der Destillation unter Chlorwasserstoffabspaltung in das Monochlorür übergeht.

A. Butlerow (4) berichtet über das *Pentamethyläthol*, ($C(CH_3)_3$-$C(CH_3)_2$-OH), einen neuen Heptylalkohol. Derselbe entsteht durch eine Reaction von (1 Mol.) Trimethylacetylchlorid auf (2 Mol.) Zinkmethyl. In das frisch bereitete Gemisch wirft

(1) Chem. Soc. J. [2] **13**, 207; Monit. scientif. [3] **5**, 875. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 209; Monit. scientif. [3] **5**, 876. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 400. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 165; Ann. Chem. **177**, 176; N. Petersb. Acad. Bull. **20**, 422.

man einige Stücke Natrium, gießt sodann von der aus Zink bestehenden Ausscheidung ab und erhitzt die Flüssigkeit in einer Röhre auf 60 bis 65° einige Stunden lang. Der krystallinisch gewordene Inhalt der letzteren wird danach mit Wasser zersetzt, wobei sich Sumpfgas entwickelt, und das sich auf der mit Salzsäure angesäuerten Masse abscheidende Oel der Destillation mit Wasser unterworfen. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation und Abpressen der dadurch im Destillate sich abscheidenden Krystalle erhält man eine Substanz, welche nach dem Trocknen über Aetzbaryt als *Pentamethyläthol-hydrat* $(C_7H_{16}O)_2 + H_2O$ sich kennzeichnete. Dasselbe bildet lange prismatische Nadeln, ist merklich in Wasser, leicht in Alkohol sowie Aether löslich und mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es schmilzt bei 83° und erstarrt wieder bei 80°; bei 100° verliert es Wasser. Aus demselben läßt sich das *Pentamethol-äthol* gewinnen durch Erhitzen über Aetzbaryt auf 100°. Letzteres erstarrt bei 17°, siedet zwischen 131 und 132° und ist sehr hygroskopisch. — *Pentamethyläthylchlorür* $(C_7H_{15}Cl)$ wird durch allmählichen Zusatz von Phosphorpentachlorid zu dem Pentamethylätholhydrat gewonnen unter einer heftigen Reaction, an deren Ende man erwärmt. Nach dem Schütteln des Reactionsproductes mit kaltem Wasser scheidet sich das Chlorür als eine nach Campher riechende, in heißem Alkohol lösliche und bei 136° schmelzende krystallinische Masse ab. In höherer Temperatur sublimirt es, doch verflüchtigt es sich schon beim Liegen an der Luft. — *Pentamethyläthyljodür* $(C_7H_{15}J)$, durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf eine concentrirte weingeistige Lösung des Aetholhydrats bereitet, bildet nach dem Waschen mit Wasser, Abpressen und Trocknen eine campherähnliche weiße, bei circa 142° schmelzende Masse, die in Alkohol wenig löslich ist und durch alkoholisches Kali in ein *Heptylen* $\left(\begin{matrix} C\langle{}^{C(CH_3)_3}_{CH_3} \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}\right)$ übergeht; eine Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt und mit Brom ein durchscheinendes festes, aber sich leicht verflüssigendes Bromür $(C_7H_{14}Br_2)$ giebt.

J. Kanonnikoff und Alex. Saytzeff (1) erhielten einer vorläufigen Mittheilung zufolge *Diallylcarbinol* durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodallyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther. Nach A. Saytzeff (2) entsteht derselbe Körper nach einer einfacheren Reaction aus Jodallyl, Ameisensäureäther und Zink.

Hans Jahn (3) beschreibt einige *Derivate des secundären Octylalkohols.* — *Octylsenföl* ($CS=N-C_8H_{17}$) entsteht aus dem Amin durch die Hofmann'sche (4) Reaction und bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 234°, welche bei längerer Berührung mit Ammoniak in Octylthiosinnamin = $CS\langle^{NHC_8H_{17}}_{NH_2}$ übergeht, einen in farblosen Blättchen krystallisirenden, in Wasser fast nicht, in Alkohol sowie Aether besser löslichen, bei 112,5° schmelzenden Körper übergeht. Mit Schwefelsäure zerfällt das Senföl in Octylamin, welches ein in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes *Platindoppelsalz* ($2\,C_8H_{17}NH_2, HCl)PtCl_4$ giebt. *Octylrhodanür* ($CNS-C_8H_{17}$) wurde durch Einwirkung einer gesättigten alkoholischen Lösung von Rhodankalium auf Octyljodür am Rückflufskühler dargestellt. Der mittelst Wasser gefällte, gewaschene, getrocknete und rectificirte Aether siedet bei 142° und besteht aus einer nach Coniin riechenden Flüssigkeit.

A. Wichnegradsky (5) hat nachgewiesen, dafs durch Einwirkung von mäfsig concentrirter Schwefelsäure (1,64 spec. Gew.) auf *Isoamylen* (C_5H_{10}, Siedep. 35°, dargestellt aus dem tertiären Amylalkohol) ein *Diamylen* ($C_{10}H_{20}$) entsteht, welches zwischen 154 bis 156° siedet und seinen Oxydationsproducten zufolge, die aus Essigsäure, Kohlensäure nebst Oxydiamylen bestehen, mit dem gewöhnlichen Diamylen (6) identisch ist. Bei

(1) Ann. Chem. **179**, 338; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1682 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. **179**, 339; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1682 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 803. — (4) Jahresber. f. 1874, 810, Anm. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 434 (Corresp.). — (6) Daselbst, 767 (Corresp.).

der Reaction werden die Substanzen in ein Glasrohr eingeschmolzen und unter guter Abkühlung heftig geschüttelt. — Dasselbe hier besprochene Diamylen erhielt auch Lebedew (1) aus dem bei 25° siedenden Amylen (2) auf eine der oben erwähnten ähnliche Weise (3).

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate.

B. Aronheim (4) machte Mittheilung über eine neue Methode der *Chlorirung von Kohlenwasserstoffen durch Molybdänpentachlorid* (5). Das Molybdänpentachlorid ist ein ausgezeichneter Chlorüberträger und ist es dem bisher angewandten Jod weit vorzuziehen, weil es sehr lebhaft und rasch, sehr gleichförmig von einer Stufe zur anderen chlorirt, und aus dem Reactionsproduct weit leichter als das Jod (durch Ammoniak) entfernt werden kann. Aronheim hat diese Methode der Chlorirung am Benzol erprobt. Leitet man in wasserfreies, mit etwa 1 Proc. Molybdänpentachlorid versetztes, am Rückflußkühler im Wasserbade erhitztes Benzol einen kräftigen Chlorstrom ein, bis die Gewichtszunahme etwa 2 Aequivalente Chlor beträgt, so besteht das Product zum weit überwiegenden Theil aus *Paradichlorbenzol*, während Benzol sowie Monochlorbenzol nicht mehr vorhanden ist und nur eine geringe Menge von flüssigem Di- und Trichlorbenzol entsteht.

V. v. Richter (6) beschreibt eine Methode zur Darstellung von *Bromverbindungen aus Amidoverbindungen*. Das Griefs'sche (7) Verfahren, welches in der Ueberführung der Amido-

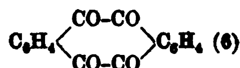
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 767 (Corresp.). — (2) Siehe oben Flawitzky. — (3) Vgl. übrigens Bauer, Jahresber. f. 1861, 660 und oben Osipoff, S. 276. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1400. — (5) Das Molybdänpentachlorid erhält man leicht durch Erhitzen von gut getrocknetem gefälltem Schwefelmolybdän in trockenem Chlor und Fractioniren des Productes im Chlorgas. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1428. — (7) Jahresber. f. 1864, 433; f. 1866, 451.

verbindungen in Diazoverbindungen, Fällen der Perbromide mit Bromwasser und Kochen derselben mit Alkohol besteht, führt nicht immer zum gewünschten Ziel. So erhielt v. Richter aus 1,3 Bromamidobenzol (aus gew. Dinitrobenzol) fast ausschliefslich Tribrombenzol, dagegen aus Tribromanilin neben viel Tribrombenzol nur in geringer Menge Tetrabrombenzol. Die Ueberführung von *Tribromanilin in Tetrabrombenzol* gelang nach folgendem Verfahren. Tribromanilin wird mit Eisessig übergossen und salpetrige Säure eingeleitet, bis sich Alles gelöst hat. Fügt man zu dieser Lösung der Diazoverbindung concentrirte Bromwasserstoffsäure, so erstarrt sie sogleich zu einem Brei, welcher aus gelblichen feinen Nadeln von *Tribrombenzoldiazobromid* $C_6H_2Br_3 . N_2 . Br$ besteht. Kocht man die Masse nach fernerem Zusatz von Eisessig, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Tetrabrombenzol vom Schmelzp. 98·5° (1) aus, das durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten wird. Es ist identisch mit dem nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten. Die Ausbeute beträgt fast die theoretische Menge. Ganz ähnlich verhält sich das Tribromanilin auch bei Gegenwart von Salpetersäure. Aus der Lösung der salpeters. Diazoverbindung fällt Bromwasserstoffsäure das schwer lösliche Diazobromid, das beim Kochen mit Eisessig Tetrabrombenzol liefert. Am einfachsten erreicht man die Umwandlung, indem man das Tribromanilin mit Eisessig und concentrirter Bromwasserstoffsäure übergiefst und unter Erwärmen salpetrige Säure bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung einleitet. — Aehnlich wie durch Bromwasserstoffsäure wird die Diazoverbindung des Tribromanilins aus der Lösung in Eisessig auch durch Salzsäure gefällt. Es entsteht hierbei wahrscheinlich das *Tribrombenzoldiazochlorid* $C_6H_2Br_3N_2Cl$, das beim Kochen mit Eisessig unter Stickstoffentwicklung *Tribromchlorbenzol* $C_6H_2Br_3Cl$ liefert.

(1) Jahresber. f. 1866, 558 u. 578; f. 1874, 377.

J. J. Coquillion (1) erhielt beim Ueberleiten der mit Luft gemischten Dämpfe von reinem *Benzol*, *Toluol*, *Xylol* und *Cumol* (aus Theeröl) über eine erhitzte Platinspirale (2) als Producte der *Oxydation* : Kohlenoxyd, Kohlensäure, Benzaldehyd und Benzoësäure.

C. Graebe (3) machte Mittheilung über die *Reduction einiger aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor* (4). Die von Zincke (5) beschriebene *Benzoylbenzoësäure* C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H vom Schmelzp. 194° geht bei 6 bis 8stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160 bis 170° sehr leicht und fast quantitativ in *Benzylbenzoësäure* C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CO_2H über. — Das *Diphtalyl*

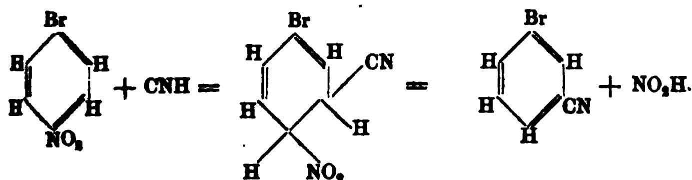


liefert bei Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor als Hauptproduct eine zweibasische Säure $C_{16}H_{14}O_4$. — *Benzaldehyd* wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und Phosphor auf 130 bis 140° in Toluol übergeführt (7). — *Benzylalkohol* liefert bei 140° wesentlich Toluol und sehr geringe Mengen hochsiedender Körper. Es läfst sich diese Reaction bei Gegenwart von Phosphor selbst mit einer zur Bildung von Benzyljodid ungenügenden Menge Jodwasserstoff ausführen, wenn bis auf 170 bis 180° erhitzt wird. — *Benzpinakon* geht bei 6 bis 8stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor in *Tetraphenyläthan* $(C_6H_5)_2$CH-CH$(C_6H_5)_2$ über, welches sich durch Ausziehen mit Alkohol leicht von noch etwas unverändertem Benzpinakon trennen läfst. In Alkohol, selbst in heifsem, ist es wenig löslich; Aether und kalter Eisessig lösen es in geringer Menge; kochender Eisessig löst es ziemlich leicht und Benzol sowie Toluol beim Erwärmen reichlich. Es krystallisirt

(1) Compt. rend. 80, 1089. — (2) Jahresber. f. 1873, 300. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1054. — (4) Jahresber. f. 1872, 356; f. 1874, 582. — (5) Jahresber. f. 1871, 609. — (6) Jahresber. f. 1872, 557. — (7) Jahresber. f. 1867, 346.

in grofsen Säulen, schmilzt bei 206° und läfst sich leicht sublimiren, wobei es in breiten Nadeln oder Blättchen erhalten wird. — Bei Wiederholung Seiner (1) früheren Versuche über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf *Phenanthren* fand Graebe Seine früheren Angaben, deren Richtigkeit Barbier (2) in Zweifel gezogen hatte, bestätigt. Graebe erhielt wie früher beim Erhitzen auf 200 bis 210° *Phenanthrentetrahydrür* $C_{14}H_{14}$, das gegen 310° siedet. Durch mehrmalige Destillation konnte es vollkommen von unter 300° siedenden Theilen und auch frei von Phenanthren erhalten werden, wie sich durch Prüfen mit Pikrinsäure ergab. Es erstarrte unter 0° und schmolz etwa bei dieser Temperatur. Spec. Gew. = 1·067 bei 10·2°.

V. v. Richter (3) erklärt den Mechanismus der Reaction zwischen *aromatischen Halogennitroderivaten und alkoholischer Cyankaliumlösung* (4) in folgender Weise. Die Cyangruppe tauscht sich nicht direct mit der Nitrogruppe aus; es findet vielmehr eine Addition von Cyanwasserstoff statt, indem zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome des Benzolringes sich theilweise trennen und die Cyangruppe sich neben die Nitrogruppe und zwar näher nach dem Halogen zu hin stellt; sodann findet sogleich, befördert durch die Anwesenheit von Kali, die Abspaltung von salpetriger Säure statt, wodurch der normale Benzolring wieder hergestellt wird :



In derselben Weise läfst sich die Reaction für Metaverbindungen darstellen. Wenn dagegen beide Gruppen benachbart sind, sich

(1) Jahresber. f. 1873, 396. — (2) Jahresber. f. 1874, 425. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1418. — (4) Jahresber. f. 1871, 430; f. 1872, 854; f. 1874, 632.

in der Orthostellung befinden, so ist die Addition nicht möglich, findet also keine Reaction statt. Bei Annahme obiger Hypothese verschwinden die Widersprüche zwischen den Resultaten der früheren Untersuchungen v. Richter's (1) und denen der Untersuchungen von Meyer (2), Wurster (3), Salkowski (4), Griefs (5), Körner (6) u. A. bezüglich des Zusammenhanges der Benzolderivate (7). — Es gelang v. Richter nicht, die Bildung von Nitrilen beim Erhitzen von 1,4 und 1,3 Bromnitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium nachzuweisen; es hatten sich vielmehr direct die entsprechenden 1,3 und 1,2 Brombenzoësäuren gebildet. Dafs die Nitrile nicht aufgefunden wurden, spricht jedoch nicht gegen ihre Bildung als intermediäre Producte, da bei der hohen Reactionstemperatur (180 bis 250°), zumal bei Gegenwart von Cyankalium und Ammoniumcarbonat, das stets in beträchtlicher Menge gebildet wird, alle Bedingungen zu ihrer directen Ueberführung in Säuren gegeben sind. Es kann daher das Kochen mit Alkalien nach der Einwirkung von Cyankalium bei dieser Reaction als meist unnöthig betrachtet werden. Cyannatrium wirkt beim Erhitzen mit 1,4 Bromnitrobenzol in derselben Weise wie Cyankalium. Als 1,4 Bromnitrobenzol mit Cyanquecksilber in alkoholischer Lösung auf 200 bis 250° erhitzt wurde, fand keine Säure- oder Nitrilbildung statt; bei höherer Temperatur explodirten stets die Röhren. — Zur Prüfung obiger Hypothese bezüglich der Reaction zwischen Cyankalium und Halogennitroproducten hat v. Richter das Verhalten einiger Bromnitroderivate von bestimmter Constitution gegen Cyankalium geprüft, und bestätigt gefunden, dafs eine Nitril- resp. Säurebildung nicht stattfindet, wenn eine Anlagerung von Cyanwasserstoff im Sinne obigen Schemas nicht eintreten kann. *Nitrodibrombenzol* $C_6H_3\begin{cases}Br[1]\\NO_2[3]\\Br[4]\end{cases}$ vom Schmelzp.

(1) Jahresber. f. 1871, 430; f. 1872, 354; f. 1874, 682. — (2) Jahresber. f. 1870, 515, 683; f. 1873, 618. — (3) Jahresber. f. 1873, 354; f. 1874, 378. — (4) Jahresber. f. 1874, 378 u. 470. — (5) Jahresber. f. 1874, 634. — (6) Dieser Bericht S. 299. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1873, 361.

84° (erhalten durch Nitriren von Paradibrombenzol) reagirt mit alkoholischem Cyankalium schon bei 120 bis 140° und giebt die bei 151 bis 152° schmelzende *Dibrombenzoësäure* $C_6H_3\begin{cases}Br[1]\\CO_2H[2]\\Br[4]\end{cases}$ (1). Das *Nitrodibrombenzol* $C_6H_3\begin{cases}Br[1]\\NO_2[4]\\Br[5]\end{cases}$ (2) reagirt mit alkoholischem Cyankalium erst gegen 250°, wobei häufig Explosionen stattfinden. Die dabei entstehende *Dibrombenzoësäure* $C_6H_3\begin{cases}Br[1]\\CO_2H[3]\\Br[5]\end{cases}$ krystallisirt aus Wasser, in dem sie sehr schwer löslich ist, in Flocken, schmilzt bei 208 bis 209° und sublimirt in flachen Nadeln. Ihr *Baryumsalz* $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$ ist auch in heifsem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in concentrisch gruppirten feinen Nadeln. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist es wasserfrei. Das *Nitrotribrombenzol* $C_6H_2\begin{cases}Br[1]\\(NO_2)[2]\\Br[3]\\Br[5]\end{cases}$ vom Schmelzp. 125°, welches man durch Nitriren von symmetrischem Tribrombenzol (Schmelzp. 118·5°) erhält (2), liefert mit Cyankalium ebensowenig eine Säure, wie das *Nitrotetrabrombenzol* $\overbrace{Br(NO_2)BrHBrBr}^{C_6}$ vom Schmelzp. 96° (2).

C. Liebermann und F. Palm (3) haben einige *Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrylchlorid und Pikramid* dargestellt. Die Pikrylchloridverbindungen krystallisiren beim Erkalten der warmen alkoholischen Lösung in schönen, lebhaft gefärbten, langen Nadeln, lassen sich ohne Zersetzung mit wenig Alkohol auswaschen und aus demselben Mittel umkrystallisiren. Das *Naphtalin-Pikrylchlorid* $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3Cl$ bildet lange platte canariengelbe Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96°. Das

(1) Jahresber. f. 1874, 682. — (2) Dieser Bericht : Bromnitrobenzole. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 377.

Phenanthren-Pikrylchlorid $C_{14}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3Cl$ krystallisirt in citronengelben Nadeln und schmilzt bei 88°. Das *Stilben-Pikrylchlorid* $C_{14}H_{12} . C_6H_2(NO_2)_3Cl$ bildet dunkelgelbe, bei 70 bis 71° schmelzende Nadeln. Das *Fluoren-Pikrylchlorid* $C_{13}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3Cl$ krystallisirt in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 69 bis 70°. — Bei der Darstellung der Pikramidverbindungen durch Kochen des Pikramids mit in Alkohol gelösten Kohlenwasserstoffen wendet man zweckmäſsig einen groſsen Ueberschuſs der letzteren an, da sonst beim Erkalten das schwerlösliche Pikramid leicht mit auskrystallisirt. Das *Naphtalin-Pikramid* $C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ bildet dicke orangegelbe Säulen. Schmelzp. 168 bis 169°. Das *Anthracen-Pikramid* $C_{14}H_{10} . C_6H_2(NO_2)_3NH_2$ scheidet sich in rothen, bei 165 bis 170° schmelzenden Nadeln aus. Diese Verbindungen sind weitaus beständiger als die Pikrinsäureverbindungen. Sie werden durch Alkalien und Säuren nur langsam in der Kälte zersetzt; zur vollkommenen Zerlegung erweist sich Erwärmen mit Alkalien am geeignetsten.

Im Anschluſs an Seine (1) früheren Untersuchungen über die *Constitution des Benzols* hat A. Ladenburg (2) versucht, im Toluol die 5 Kernwasserstoffatome der Reihe nach durch die Nitrogruppe zu ersetzen, um nachzuweisen, daſs nur 3 verschiedene Nitrotoluole existiren, daſs es demnach im Benzol 2 Paare von Wasserstoffatomen giebt, die zu einem Wasserstoffatom symmetrisch liegen. Wenn es auch nicht gelang, in dieser Weise den obigen Satz zu begründen, so ergiebt sich nach Ladenburg doch die Richtigkeit desselben aus Versuchen von Hübner und Petermann (3), sowie von Wroblevsky (s. u.). Erstere haben nachgewiesen, daſs gewöhnliche (Meta-) Brombenzoësäure zwei Nitrobrombenzoësäuren liefert, welche bei Amidirung und Ersatz des Broms durch Wasserstoff dieselbe Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) liefern. Die beiden durch NH_2 substituirten Wasserstoffatome befinden sich hier in der soge-

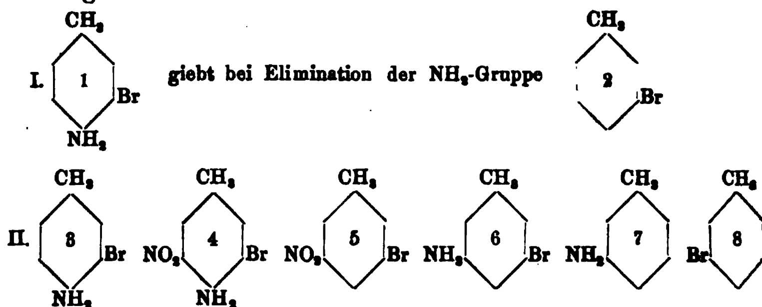
(1) Jahresber. f. 1869, 386; f. 1874, 360. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1209. — (3) Jahresber. f. 1868, 552.

nannten Orthostellung. Wroblevsky hat nun gezeigt, dafs es auch Wasserstoffatome in der Metastellung giebt, bei deren Substitution dieselbe Verbindung resultirt. Durch Zusammenfassung beider Versuchsreihen ist der oben erwähnte Satz und damit auch die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol streng bewiesen. Weiter folgt jetzt auch unmittelbar die Existenz von nur 3 isomeren Disubstitutionsderivaten des Benzols. — Die Bemerkung von H. Hübner (1), dafs die Annahme von zweimal je zwei gleichartigen Wasserstoffatomen im Benzol durch keine Thatsache bisher unterstützt werde, dafs dieser Satz demnach nicht als wichtige Grundlage zu sogen. Beweisen benutzt werden dürfe, führt zu einer Controverse zwischen Ladenburg (2) und Hübner (3), bezüglich deren wir auf die Originale verweisen müssen.

E. Wroblevsky (4) hat nachgewiesen, dafs im Moleküle des Toluols sich zwei Wasserstoffatome befinden, die, einzeln durch Brom ersetzt, ein und dasselbe Bromtoluol liefern. I. Bei Einwirkung des Broms auf Acetparatoluid tritt ersteres in die Metastellung, was Wroblevsky dadurch bewies, dafs Er das aus der Acetverbindung erhaltene Bromtoluidin (Nr. 1 der unten angeführten schematischen Formeln) nach Griefs in Bromtoluol (Nr. 2) überführte und aus letzterem durch Behandlung mit Aethylbromid und Natrium ein Aethyltoluol darstellte, welches bei der Oxydation Isophtalsäure lieferte. II. Das Acetmetabromparatoluidin, erhalten durch Einleiten von mit Bromdampf gesättigter Luft in eine Lösung von Acetparatoluidin in Essigsäure, wurde nitrirt. Das dabei entstehende Acetnitrobromtoluidin $C_7H_5(NO_2)Br_m(NH . C_2H_3O)_p$ wurde durch Kochen mit Natronlauge in Nitrobromtoluidin (Nr. 4) übergeführt und aus diesem, nach Griefs, Nitrobromtoluol (Nr. 5) dargestellt. Letzteres gab bei Reduction mit Zinn und Salzsäure Bromtoluidin (Nr. 6), welches bei Behandlung mit Natriumamalgam Metatoluidin (Nr. 7)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1215. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1666 u. 1876, 868. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 157 u. 485. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 578.

lieferte. Dasselbe war flüssig, siedete bei 197° und gab ein bei 65.5° schmelzendes Acettoluid. Nach der Griefs'schen Reaction wurde es in Metabromtoluol (Nr. 8) übergeführt, das bei der Oxydation die bei 154° schmelzende Metabrombenzoësäure gab.



Nach obiger Untersuchung sind die beiden Bromtoluole 1 : 3 (Nr. 2) und 1 : 5 (Nr. 8) in ihren Eigenschaften identisch.

E. Nölting (1) giebt eine Zusammenstellung der wichtigsten über die *Constitution der Benzolderivate* geäußerten Ansichten und eine Uebersicht über die einfacheren Substitutionsproducte des Benzols.

H. Hübner (2) nimmt Seine auf die *Lagerungsverhältnisse in Benzolderivaten* bezüglichen Untersuchungen gegen Angriffe von H. Kolbe (3) in Schutz. Der Letztere (4) antwortet in einem „zur Verständigung" betitelten Aufsatz, auf den seiner stark persönlichen Färbung wegen hier nur hingewiesen werden kann (5).

C. Wurster (6) theilte Seine Untersuchungen über die *Constitution zweifach-substituirter Benzole* [Dibrombenzol aus Dibromanilin (7), Dinitrobenzol (8), Zusammenhang des Metadibrombenzols und Dinitrobenzols (9)] ausführlicher mit.

(1) Chem. Centr. 1875, 569 u. 585. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 568. — (3) In der Jahresber. f. 1874, 639, Anm. (5) angeführten Abhandlung. — (4) J. pr. Chem. [2] 12, 426. — (5) Vgl. die „Erklärung" von Hübner, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 362. — (6) Ann. Chem. 176, 145. — (7) Jahresber. f. 1873, 354, 355, 695, 696. — (8) Jahresber. f. 1874, 378, 383, 633. — (9) Jahresber. f. 1874, 375.

A. Rilliet und E. Ador (1) haben versucht, in den *Additionsproducten des Benzols* die Halogene durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, um zu einer zweibasischen Säure zu gelangen, was gezeigt haben würde, auf welche Weise sich die Halogenatome dem Benzol hinzuaddirt hätten und folglich, welche Kohlenstoffatome mit einander doppelt verbunden wären. Es wurde vergeblich versucht, die Chlor- und Bromadditionsproducte des Benzols rein zu erhalten, da sie selbst bei Destillation im luftverdünnten Raum unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure sich zersetzen und ihre Lösung in viel Benzol sich rasch schwärzt. Zur Darstellung der Chloradditionsproducte läfst man am besten Chlor ohne Zusatz von Jod im Sonnenlicht auf abgekühltes Benzol einwirken. Man erhält jedoch hauptsächlich Hexachlorbenzol und sehr wenig intermediäre Additionsproducte, die beim Weiterverarbeiten keine Di- oder Tetracarbonsäuren geben. — Die beste Methode zur Darstellung der Bromadditionsproducte besteht in der Einwirkung von Brom auf beinahe bis zur Krystallisation abgekühltes Benzol im Sonnenlichte. 200 g Benzol absorbiren ziemlich rasch 6 g Brom ohne dabei viel Bromwasserstoff zu entwickeln. Das Product wird sogleich mehrmals mit Wasser gewaschen, decantirt, über Chlorcalcium getrocknet und am folgenden Tage mit $4^1/_2$ g Zinkäthyl versetzt. Man erhitzt 20 Stunden lang zum Sieden, destillirt das Benzol ab und oxydirt das über 110° Siedende durch 36-stündiges Kochen mit Chromsäuregemisch; das noch nicht oxydirte Oel wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und wieder oxydirt, dann wird kalt filtrirt. Aether zieht aus dem Filtrat nur etwas Benzoësäure und Isophtalsäure aus, aber keine Phtalsäure. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, die Lösung vom Chromoxyd abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein Pulver gefällt wird, das 5 Säuren enthält: Benzoësäure, die vom Monobrombenzol herrührt, 2 Monobrombenzoësäuren, die über 160° schmelzen, Isophtalsäure und Tere-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1286; Bull. soc. chim. [2] 24, 485.

phtalsäure, aber keine Spur von Orthobrombenzoësäure (Schmelzp. 137·5°) oder von Phtalsäure. Dieses Gemenge wird zur Verjagung von Benzoësäure mit Wasser gekocht und darauf die Flüssigkeit heifs abfiltrirt. Was sich aufgelöst hat, ist fast reine Isophtalsäure, welche nach dem Auskrystallisiren zweimal in ungenügender Menge Wasser gelöst wird, um sie von Brombenzoësäure vollständig zu trennen. Man erhält nun eine weifse amorphe Säure, welche sublimirbar ist, über 280° schmilzt und kein Brom enthält. Das Baryumsalz derselben ist sehr löslich und krystallisirt in Nadeln. Aus der Mutterlauge der Isophtalsäure zieht Aether nur eine sehr geringe Menge Säure aus, deren Schmelzpunkt über 280° liegt; Phtalsäure ist danach nicht vorhanden. Die in Wasser unlöslichen Säuren werden mit Aether behandelt, welcher die beiden Brombenzoësäuren auflöst, während eine amorphe Säure zurückbleibt, die kein Brom enthält und ein in Wasser sehr schwer lösliches Baryumsalz liefert. Wird der Aether abgedampft, so erhält man einen bromhaltigen Rückstand, der bei 170° unvollkommen, dagegen vollständig bei 280° schmilzt. Man löst ihn in Ammoniak auf, verjagt den Ueberschufs, fällt mit Chlorbaryum und filtrirt. Aus dem angesäuerten Filtrat nimmt Aether nur Spuren einer Säure auf. Wird das Baryumsalz mit heifsem Wasser behandelt und das zuerst Gelöste angesäuert, so erhält man eine Säure, die „schlecht“ bei 160° schmilzt. — Dafs bei den oben geschilderten Versuchen Additionsproducte des Benzols und nicht etwa Substitutionsproducte zur Verwendung kamen, geht daraus hervor, dafs beim Destilliren dieser Producte reichlich Bromwasserstoff sich entwickelte und dafs daraus nur Benzoësäure aber keine Dicarbonsäure erhalten wurde, wenn successive mit heifser alkoholischer Kalilauge, Zinkäthyl und Chromsäure behandelt wurde. Rilliet und Ador haben sich überzeugt, dafs weder das feste 1,4 Dibrombenzol (Schmelzp. 89°), noch das aus Dibromanilin dargestellte 1,3 Dibrombenzol (Siedep. 215 bis 220°) Terephtalsäure resp. Isophtalsäure geben. Es haben ferner Meyer und Stüber (1) ohne Erfolg die Me-

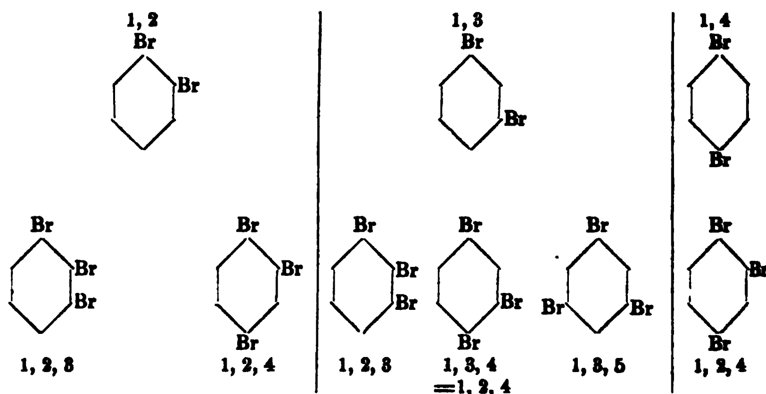
(1) Jahresber. f. 1878, 694.

thode von Fittig zum Methyliren oder Aethyliren des Metadibrombenzols angewandt, während Rilliet und Ador durch Behandlung des Benzolbromadditionsproductes mit Aethyljodid und Natrium und nachherige Oxydation ein Gemisch von Terephtalsäure und Isophtalsäure erhielten.

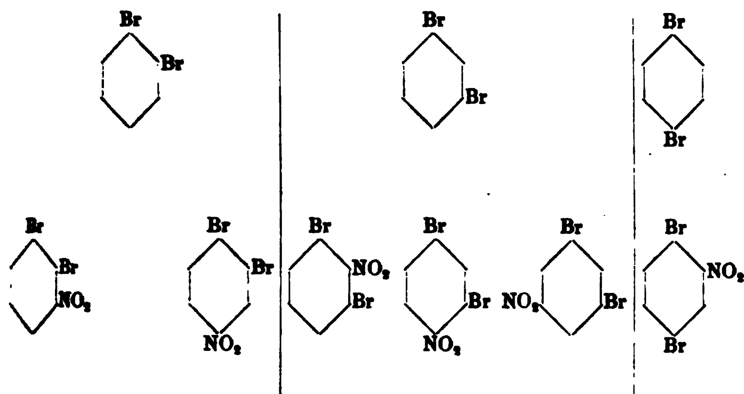
W. Körner (1) hat im vorigen Jahre eine grofse Abhandlung über die *Isomerieen der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff* veröffentlicht. Körner giebt zunächst eine Kritik der bisher gebräuchlichen Methoden der Ortsbestimmung, welche auf der Constitution der drei Phtalsäuren, resp. des Mesitylens, Naphtalins und z. Th. des Chinons beruhen. Er stellt in Abrede, dafs die Constitution dieser Körper (2) so sicher ermittelt sei, dafs sie als Grundlage zur Ortsbestimmung dienen können, und dafs ferner die sich hieraus herleitenden Schlüsse und Versuche, welche die Säuren mit 8 Atomen Kohlenstoff mit den unmittelbaren Benzolderivaten mit 6 Atomen Kohlenstoff in Verbindung bringen, Vertrauen verdienen. Körner hat eine grofse Zahl (126) neue Verbindungen dargestellt und aufserdem eine genaue Revision der bisher bekannten Arbeiten vorgenommen, vorzüglich jener, welche die einfachsten Benzolderivate betreffen, da nicht immer berücksichtigt wurde, dafs nicht wenige dieser Angaben einer Zeit angehören, in welcher man wenig von der gleichzeitigen Bildung zweier oder mehrerer Isomeren wufste. Der Schmelz- und Siedepunkt (3), sowie das spec. Gew.

(1) Gazz. chim. ital. 1874, 305; im Ausz. Chem. Soc. J. [2] 14, 204. — (2) Die Constitution des Mesitylens wurde inzwischen durch Ladenburg (Jahresber. f. 1874, 391) festgestellt. — (3) Bei den Siedepunktsbestimmungen verwandte Körner Siedekolben von 50 bis 70 Kubikcentimeter Inhalt, deren Hals etwa 20 Centimeter lang und 2·5 Centimeter weit war; das seitliche Rohr war etwa 6 Centimeter vom Ende des Halses entfernt angeschmolzen. In das Kölbchen wurde eine beträchtliche Menge von vorher ausgeglühtem Platindraht gegeben und in das untere Ende des Halses ein in der von Linnemann (Jahresber. f. 1871, 40) beschriebenen Weise hergerichtetes Platindrahtnetzstäpfchen gesteckt. Der Hals des Kölbchens war mit einer mehrfachen Lage von Papier, mit Ausnahme der Stelle, wo sich das Ende des Thermometerquecksilberfadens befand, umgeben und zwischen dem Beobachter und dem Destillationsgefäfs war zur Vermeidung von Luftströmung eine grofse Glasscheibe befestigt. In allen Fällen wurden etwa 50 cbcm der Substanz über-

der untersuchten Verbindungen wurde mit besonderer Sorgfalt ermittelt; die Krystalle wurden von A. Scacchi bestimmt. Zur Ortsbestimmung wandte Körner eine Methode an, welche unabhängig ist von der Constitution der complexeren Verbindungen und nicht über die Körper mit 6 Atomen Kohlenstoff hinausgeht. Diese Methode, welche die Identität der 6 Plätze im Benzol voraussetzt (1), beruht auf Folgendem. Ein 1, 2 Derivat mit gleichen Substituenten kann bei Eintritt eines dritten Substituenten nur 2 Triderivate liefern. Unter gleichen Bedingungen entstehen aus einem 1, 3 Derivat 3 Triderivate, aus einem 1, 4 Derivat aber nur 1 Triderivat. Ist der eintretende dritte Substituent identisch mit den beiden schon vorhandenen, so entstehen aus den 3 Diderivaten im Ganzen nur 3 Triderivate, anderenfalls dagegen 6 Triderivate, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :



destillirt, welche durch sorgfältiges Fractioniren gereinigt war mit Hülfe von speciell dazu construirten Thermometern, deren Scala 20 bis 80° umfaßte und in Fünftelgrade getheilt war. Das zur Siedepunktsbestimmung benutzte Thermometer zeigte den Siedepunkt des Wassers bei 99·9° unter 760 mm Druck (bei 0°) und den von reinem Benzoësäureäther bei 212·05° unter 758·6 mm Druck (bei 16·8°). Alle Temperaturen unter 100° wurden mit einem Geißler'schen Normalthermometer bestimmt, das in Fünftelgrade getheilt war und den Siedepunkt des Wassers bei 100° unter 760 mm Druck (bei 0°), den Schmelzpunkt des Eises bei 0·2° zeigte. — (1) Vgl. diesen Bericht S. 294.



Es folgt daraus, dafs jene Modification des Dibrombenzols, die sämmtliche 3 Isomere des Tribrombenzols, oder 3 Mononitroderivate liefert, andererseits aus 3 Dibromanilinen durch Elimination der Amidogruppe entsteht, die Stellung 1,3 besitzt. Modification 1, 2 wird nur 2 Tribrombenzole, nur 2 Mononitroderivate geben und nur aus 2 Dibromanilinen entstehen. Modification 1, 4 wird nur aus *einem* Dibromanilin entstehen können und nur 1 Tribrombenzol und 1 Mononitroproduct geben. Aus den auf verschiedene Weise dargestellten Dibromanilinen erhielt Körner durch Elimination der Amidogruppe oder Ersatz derselben durch Brom die 3 Di- und Tribrombenzole. Körner wies nach, dafs das Tribrombenzol von Mitscherlich aus jedem der 3 Dibrombenzole erhalten werden kann, dafs das von Ihm entdeckte Tribrombenzol aus 2 verschiedenen Dibrombenzolen, dagegen das Tribrombenzol von Meyer und Stüber nur aus *einem* Dibrombenzol entsteht. Es ist danach das :

Tribrombenzol von	Mitscherlich	1, 2, 4
„	„ Körner	1, 2, 3
„	„ Meyer und Stüber	1, 3, 5.

Aus den Beziehungen der 3 Dibrombenzole zu den Tribrombenzolen und den Dihydroxylbenzolen ergiebt sich, dafs in den dem Brenzcatechin entsprechenden Diderivaten die Stellung der Substituenten 1, 2, in den dem Resorcin entsprechenden 1, 3 und den dem Hydrochinon entsprechenden 1, 4 ist. Zur Be-

zeichnung der drei Reihen von Diderivaten gebraucht Körner die Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- in der ursprünglich von Ihm (1) gegebenen Weise. Er bezeichnet danach die Glieder der Hydrochinonreihe als Orthoderivate, die der Brenzcatechinreihe als Metaderivate und die der Resorcinreihe als Paraderivate, setzt also Ortho- = [1, 4], Meta- = [1, 2] und Para- = [1, 3]. Da jedoch von den anderen Chemikern allgemein die 1, 2 Derivate als Orthoverbindungen, die 1, 3 Derivate als Metaverbindungen und die 1, 4 Derivate als Paraderivate bezeichnet werden, so ist im Folgenden die letztere Nomenclatur durchgeführt (2).

Dibrombenzole. Bei der Darstellung der isomeren Dibrombenzole ging Körner von den drei Nitranilinen aus. Aus den Nitraten der letzteren wurden die Diazoperbromide dargestellt, welche mit absolutem Alkohol zersetzt wurden. Die Producte wurden durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurde so erhalten :

Orthonitrobrombenzol	vom	Schmelzp.	43·1°
Metanitrobrombenzol	vom	Schmelzp.	56·4° (3)
Paranitrobrombenzol	vom	Schmelzp.	125·5°.

Diese wurden mit Zinn und Salzsäure reducirt, worauf die gebildete Base nach Uebersättigung des Productes mit Aetzkali mittelst Wasserdämpfen abdestillirt wurde. Das reine Metabromanilin erstarrt beim Abkühlen mit Schnee krystallinisch. Die Basen wurden in Nitrate übergeführt, diese möglichst fein ge-

(1) Jahresber. f. 1867, 615. — (2) Um in dem Namen der Verbindung gleichzeitig die Constitution auszudrücken, reichen in manchen Fällen die Präfixe Ortho-, Meta- und Para- nicht aus. Will man consequenter Weise in den Anilinderivaten der Amidogruppe die Stellung 1 geben, so läfst sich z. B. die Constitution des Körpers $C_6H_3.NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ mit Hülfe der genannten Präfixe nicht unzweideutig in der Benennung angeben. Ich schlage daher vor, die *andere* Orthostelle 6 durch Allortho- (zusammengezogen aus ἄλλος und ὀρθός) und die *andere* Metastelle 5 durch Allometa- (ἄλλος und μετά) zu bezeichnen. Danach wäre das erwähnte Anilinderivat Allometabrom-orthonitroanilin (oder Allorthonitro-metabromanilin) zu benennen. *A. L.* — (3) Im Original (S. 333) steht 54·6°, welche Zahl später (S. 349) berichtigt wird.

pulvert und in mit Salpetersäure versetztem Wasser suspendirt, worauf salpetrige Säure eingeleitet wurde, bis letztere im Ueberschusse vorhanden war. Zu dieser Lösung wurde nach genügender Verdünnung die berechnete Menge von in Bromkalium gelöstem Brom hinzugesetzt, der krystallinische Niederschlag nach 12 Stunden gesammelt, gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Die Zersetzung des Perbromids der Paraverbindung kann durch Alkohol geschehen, aber diese Methode ist für die beiden anderen Isomeren nicht anwendbar, da in diesen Fällen Nebenproducte entstehen, die durch fractionirte Destillation nicht vollständig zu entfernen sind. Das Ortho- und Metadiazoperbromid wurde daher mit Natriumcarbonat zersetzt. Die Ausführung dieser Operation wird durch den Umstand erschwert, daſs die Perbromide mit Natriumcarbonat augenblicklich reagiren. Man verfährt am Besten in folgender Weise: die Perbromide werden zunächst sehr fein gepulvert, was ohne Gefahr geschehen kann. Dann giebt man das Pulver möglichst rasch in eine mit langem Kühler verbundene, zur Hälfte mit gepulvertem Natriumcarbonat gefüllte tubulirte Retorte, bedeckt es rasch mit etwas Sodapulver und verschlieſst den Tubulus. Beim Umschütteln tritt sofort eine heftige Reaction ein, wobei mehr als die Hälfte des Productes überdestillirt. Schlieſslich erhitzt man die Retorte, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat wird zur Entfernung von freiem Brom und etwas Bromphenol mit Kalilauge gewaschen, mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid fractionirt. — Das *Orthodibrombenzol* [1,2] aus Orthonitrobrombenzol siedet bei 223·8° unter 751·64 mm Druck (bei 18·2°). Es erstarrt bei — 6° und schmilzt bei —1°. Das spec. Gew. beträgt 2·003 bei 0°, 1·977 bei 17·6° und 1·858 bei 99°. Sein Brechungsvermögen ist gröſser als das der Metaverbindung. In reinem Zustande besitzt es einen von dem der beiden anderen Dibrombenzole ganz verschiedenen Geruch. Bei Einwirkung von Salpetersäuremonohydrat entsteht hauptsächlich das bei 56·6° schmelzende Nitroorthodibrombenzol. Nach der Methode von Riese (Einwirkung von Brom auf Benzol) konnte es nicht in reinem Zu-

stande erhalten werden. — Das *Metadibrombenzol* [1, 3] ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, erstarrt nicht bei —20° und siedet bei 219·4° unter 754·80 mm Druck (bei 19°). Bei 18·6° beträgt das spec. Gewicht 1·955 (Wasser von 4·2° = 1). Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. reagirt rasch damit, wenn die Temperatur der Umgebung nicht zu niedrig ist; ist die Säure etwas verdünnter, so ist es nöthig, längere Zeit schwach zu erwärmen. Dabei entsteht als Hauptproduct das bei 61·6° schmelzende, als Nebenproduct das bei 82° schmelzende Mononitrometadibrombenzol. Identisch mit diesem Metadibrombenzol ist das Dibrombenzol von Meyer und Stüber, das bei Einwirkung von Aethylnitrit auf gewöhnliches Dibromanilin entsteht, welch letzteres sowohl aus Dibromacetanilid, als auch durch Reduction des bei 61·6° schmelzenden Nitrometadibrombenzols dargestellt werden kann. Ebenso liefert das symmetrische Nitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 104·5° bei Reduction und Elimination der Amidogruppe ein mit dem auf obige Weise dargestellten Dibrombenzol identisches Product. Man wird es auch darstellen können durch gleiche Behandlung des bei 82·6° schmelzenden Nitrodibrombenzols; Körner erhielt jedoch von letzterem zu wenig, um diesen Fundamentalversuch auszuführen. — Das *Paradibrombenzol* [1, 4], welches mit dem von Couper (1) beschriebenen Dibrombenzol identisch ist, schmilzt bei 89·3°, siedet bei 218·6° unter 757·66 mm Druck (bei 17·7°), bei 218·3 bis 218·4° unter 747·22 mm Druck (21·3°). Es sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, in glänzenden stark lichtbrechenden Krystallen. Es besitzt einen eigenthümlichen, etwas an Mentha aquatica erinnernden Geruch. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, viel leichter in heifsem und in Aether und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in einem Gemenge von Alkohol und Aether in gut ausgebildeten Krystallen. Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. löst die gepulverte Substanz langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei ge-

(1) Jahresber. f. 1857, 450.

lindem Erwärmen, wobei in dem einen wie in dem anderen Fall das Mononitroparadibrombenzol vom Schmelzp. 85·4° entsteht. Ein damit identisches Dibrombenzol entsteht bei Einwirkung von Bromphosphor auf krystallisirbares Parabromphenol aus octaëdrischem Bromanilin. Am einfachsten erhält man es durch mehrtägiges Kochen von Benzol mit überschüssigem Brom, Umkrystallisiren aus Alkohol und Destilliren.

Mononitrodibrombenzole. Von den sechs theoretisch möglichen Nitrodibrombenzolen hat Körner fünf dargestellt; das sechste wurde noch nicht näher untersucht. — *Nitroorthodibrombenzole.* Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. löst das Orthodibrombenzol fast augenblicklich, und zwar ist die Reaction um so heftiger je unreiner dieses ist. Weniger conc. Säure wirkt mit geringerer Intensität ein und erfordert, wenn die Bromverbindung rein ist, gelindes Erwärmen zur Vollendung der Reaction. Beim Eingießsen der Lösung in Wasser scheidet sich ein allmählich erstarrendes Oel ab. Das Hauptproduct der Reaction ist das *Paranitroorthodibrombenzol* $C_6H_3Br[1]Br[2]NO_2[4]$, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig, in welchen Lösungsmitteln es sehr löslich ist, rein erhält. Es krystallisirt in langen, flachen, fächerförmig gruppirten, blaſs grünlichgelben Nadeln. Bei freiwilliger Verdunstung der Lösung bilden sich groſse durchsichtige Prismen, während ein weniger reines Product dagegen in sehr feinen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 58·6° und läſst sich durch gelindes Erhitzen sublimiren. Bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure liefert es leicht ein Dinitroorthodibrombenzol. Bei Reduction entsteht aus dem Mononitroorthodibrombenzol ein neues *Dibromanilin*, das weiſse, bei 80·4° schmelzende Krystalle bildet und sich von dem gewöhnlichen Dibromanilin durch seine basischen Eigenschaften unterscheidet. Das aus dem Nitrat desselben dargestellte Diazoperbromid liefert bei Zersetzung mit Alkohol wie das gewöhnliche Dibromanilin und das von Meyer das Tribrombenzol von Mitscherlich. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert das Nitroorthodibrombenzol das Orthobromparanitranilin vom Schmelzp. 104·5°. — Das neben diesem Nitroorthodibrombenzol bei Einwirkung

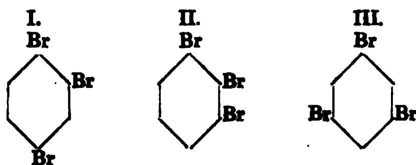
von Salpetersäure auf Orthodibrombenzol entstehende Isomere konnte noch nicht in reinem Zustande erhalten werden. — *Nitrometadibrombenzole.* Das Metadibrombenzol giebt mit Salpetersäure zwei Nitroderivate, von denen das Hauptproduct dem gewöhnlichen Dibromanilin entspricht. Ein drittes Nitrometadibrombenzol wurde aus dem Dibrompara- und Dibromorthonitranilin durch Elimination der Amidogruppe erhalten. Gegen Salpetersäure verhält sich das Metadibrombenzol verschieden je nach der Concentration und der Temperatur. Besitzt die Salpetersäure das spec. Gew. 1·54 und ist die äufsere Temperatur nicht unter 20°, so tritt beim Zufügen von Metadibrombenzol sofort Reaction ein; die Mischung erwärmt sich von selbst und das Dibrombenzol wird rasch gelöst. Bei Anwendung von weniger concentrirter Salpetersäure ist es nöthig, zu erwärmen. Die Menge des dabei gebildeten zweiten Nitrodibrombenzols wächst mit der Stärke der Säure und der Temperatur, beträgt jedoch immer nur einen kleinen Bruchtheil des Productes. Wird die erhaltene Lösung in Wasser eingegossen und der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag in heifsem Alkohol gelöst, so erhält man beim Erkalten nadelförmige Krystalle, die beim Verweilen in der Mutterlauge nach einigen Stunden sich in ein Aggregat kleiner grünlichgelber Prismen umwandeln. Durch Waschen der gepulverten Krystalle mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das *Paranitrometadibrombenzol* $C_6H_3Br[1]Br[3]NO_2[4]$ rein in grofsen Tafeln von der Farbe des natürlichen krystallisirten Schwefels. Namentlich schön erhält man es durch Verdunstenlassen der mit etwas Alkohol versetzten ätherischen Lösung. Schmelzp. 61·6°. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich zunächst als Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Eine Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure verwandelt es leicht in Dinitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 117·4°. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es gewöhnliches Dibromanilin, welches in Tribromanilin und Metadibrombenzol übergeführt wurde.

Dieses Dibromanilin liefert bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom das Tribrombenzol von Mitscherlich. Beim Erhitzen des beschriebenen Paranitrometadibrombenzols mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Allometabromorthonitranilin $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ vom Schmelzp. 151·4°. — Das *Orthonitrometadibrombenzol* $C_6H_3Br[1]NO_2[2]Br[3]$ ist in der Mutterlauge von der Darstellung des vorher beschriebenen Paranitrometadibrombenzols enthalten. Aus dieser scheidet sich zuletzt ein Oel aus, in dem sich nach einiger Zeit grofse farblose Prismen bilden. Durch Auslesen derselben und Umkrystallisiren erhält man farblose Blättchen oder Prismen. Bei raschem Abkühlen der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich in weifsen opaken seideglänzenden Krystallen aus. Es schmilzt bei 82·6°, läfst sich sublimiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak über 180° geht es in langsam verlaufender Reaction direct in *Nitrometaphenylendiamin* über, das in Alkohol sehr leicht löslich ist, daraus in rothbraunen Nadeln krystallisirt und mit Aethylnitrit Nitrobenzol liefert. Durch ein Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure wird dieses Nitrodibrombenzol auch in der Wärme nur schwierig weiter nitrirt und ist zur Vollendung der Reaction 5 bis 6stündige Behandlung nothwendig. Dabei entsteht ein Dinitrometadibrombenzol, das eine grünlichgelbe Farbe besitzt, in Alkohol sehr schwer löslich ist und von dem oben erwähnten verschieden ist. — Das *symmetrische Nitrometadibrombenzol* $C_6H_3Br[1]Br[3]NO_2[5]$ entsteht beim Eintragen von Dibromorthonitranilin oder (fein gepulvertem) Dibromparanitranilin (S. 346) in mit salpetriger Säure fast gesättigten Alkohol, wobei die Mischung sich von selbst erwärmt, und die Amidoderivate sich lösen. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man zuletzt noch etwas nach Zufügung von Aethylnitrit. Das beim Erkalten sich ausscheidende und durch Concentriren der Mutterlauge erhaltene Product wird mit etwas Alkohol gewaschen, mit Wasserdämpfen destillirt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Nitrodibrombenzol bildet biegsame farblose durchsichtige, sehr dünne Blätter, die 2 bis 3 mm breit sind und deren Länge nur durch die Gröfse des Gefäfses, in

20*

dem sie entstanden, bedingt ist; sie wurden bis zu 30 cm lang erhalten. Schmelzp. 104·5°. Aus Aether erhält man dagegen grofse durchsichtige farblose Prismen und Tafeln mit Winkeln von 45 und 90°, welche nicht ohne zu spalten gebogen werden können. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird es erst gegen 220° angegriffen unter Bildung eines in kleinen rothbraunen Nadeln krystallisirenden Körpers; es explodirten jedoch die Röhren nach wenigen Stunden. Durch ein Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure wird es nur schwierig weiter nitrirt. Bei Reduction liefert es Dimetabromanilin vom Schmelzp. 56·5°, aus dem bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom symmetrisches Tribrombenzol entsteht. — Das *Nitroparadibrombenzol* $C_6H_3Br[1]NO_2[2]Br[4]$ schmilzt bei 85·4° und krystallisirt aus Aether-Alkohol in grofsen durchsichtigen grünlichgelben dünnen Tafeln und scheint mit der entsprechenden Chlorverbindung isomorph zu sein. Bei Einwirkung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure liefert es zwei Dinitroparadibrombenzole und bei Reduction das Dibromanilin von Meyer und Stüber (1), aus dem bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom das Tribrombenzol von Mitscherlich entsteht. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht es in Parabromorthonitranilin $C_6H_3NH_2[1]NO_2[2]Br[4]$ vom Schmelzp. 111·4° über (S. 347).

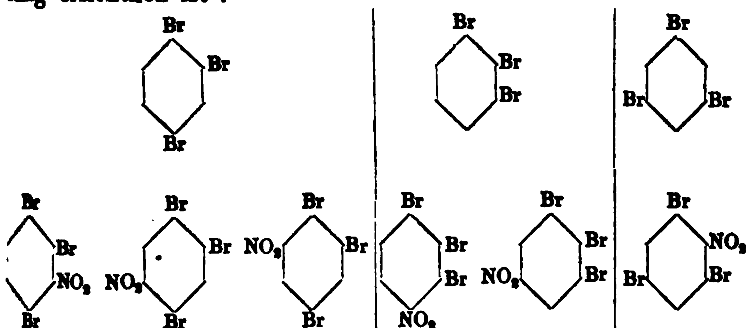
Tribrombenzole. Wie schon (S. 300 u. f.) ausgeführt wurde, kann die Constitution der 3 theoretisch möglichen Tribrombenzole :



dadurch festgestellt werden, dafs man die Zahl der Dibrombenzole ermittelt, aus welchen durch Eintritt eines weiteren Bromatoms das betreffende Tribrombenzol dargestellt werden kann. Das erste Tribrombenzol kann aus allen 3 Dibrombenzolen, das

(1) Jahresber. f. 1872, 634.

zweite nur aus 2 Dibrombenzolen (Ortho- u. Meta-), das dritte nur aus *einem* Dibrombenzol (Meta-) entstehen. Eine andere Methode zur Ermittelung der Constitution der Tribrombenzole besteht darin, daſs man die Zahl der aus dem betreffenden Tribrombenzol darstellbaren Mononitroderivate ermittelt. Das erste Tribrombenzol liefert 3, das zweite 2 Nitrotribrombenzole, das dritte nur 1 Mononitroderivat, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:



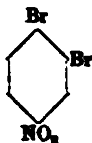
Die Befolgung beider Methoden führte übereinstimmend zu dem Resultat, daſs die Stellung der Bromatome in den 3 Tribrombenzolen folgende ist:

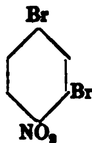
Tribrombenzol von	Mitscherlich	1, 2, 4
„ „	Körner	1, 2, 3
„ „	Meyer und Stüber	1, 3, 5.

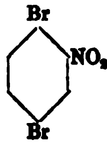
Für ersteres ergiebt sich die Constitution auch aus seiner Darstellung aus 3 der 1, 2, 4 Reihe angehörigen Dibromanilinen, für das zweite aus dem S. 312 Angeführten.

Das *1, 2, 4 Tribrombenzol* (Mitscherlich's Tribrombenzol) kann erhalten werden durch Reduction von:

Nitro*ortho*dibrombenzol, Schmelzp. 58·6° — Nitro*meta*dibrombenzol, Schmelzp. 61·6° — Nitro*para*dibrombenzol, Schmelzp. 85·4°







Ueberführung der 3 Dibromaniline in Diazoperbromide und Zersetzung derselben mit Soda oder Alkohol. Danach kann es aus

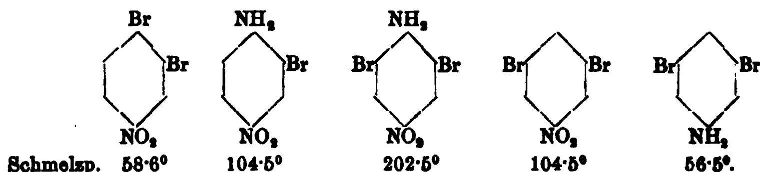
allen 3 Dibrombenzolen erhalten werden (1) und kommt ihm somit die angegebene Constitution zu. Das aus Benzolhexabromid durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge dargestellte Tribrombenzol enthält stets Mono- und Paradibrombenzol. Man stellt es am Besten aus dem (dem Nitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 61·6° entsprechenden) gewöhnlichen Dibromanilin $C_6H_3NH_2[1]Br[2]Br[4]$, woraus es schon früher von Griefs (2) erhalten wurde, dar. Man versetzt das salpeters. Dibromanilin mit einer etwas verdünnten Salpetersäure, leitet einen raschen Strom von salpetriger Säure unter Abkühlung bis zur vollständigen Lösung ein, verdünnt darauf stark mit Wasser und setzt eine Lösung von Brom (in berechneter Menge und zur Hälfte angewandt in der Form von KBr) in Bromwasserstoffsäure zu, wobei sich das Diazoperbromid als ein dem Platinsalmiak gleichender Niederschlag abscheidet. Dieses wird gewaschen, auf Ziegelsteinen fast getrocknet und mit einem grofsen Ueberschufs von Soda destillirt (3). Durch Waschen mit Kalilauge, Destillation mit Wasserdämpfen und Destillation nach dem Trocknen mit P_2O_5 erhält man das Tribrombenzol rein. Zur Darstellung des Tribrombenzols aus dem Dibromanilin, welches bei Reduction von Nitroparadibrombenzol entsteht (4), versetzt man dieses mit Salpetersäure von mittlerer Concentration in starkem Ueberschufs und leitet in den möglichst fein zerriebenen Krystallbrei unter Abkühlung mit Eis salpetrige Säure ein. Um 39 g der Amidoverbindung in die Diazoverbindung überzuführen und in Lösung zu bringen ist ein mehrstündiges Einleiten eines starken Stromes von salpetriger Säure nothwendig. Die nöthigenfalls filtrirte Lösung giebt mit einer Lösung von Brom und Bromkalium in Bromwasserstoffsäure einen tief gelben Niederschlag, der gewaschen, durch Ausbreiten auf Ziegelsteinen von der gröfsten Menge Wasser befreit und darauf mit absolutem Alkohol zersetzt wird. Das durch Concentration der Lösung abgeschiedene

(1) Jahresber. f. 1874, 362. — (2) Jahresber. f. 1867, 609. — (3) Das bei Zersetzung des Perbromids mit Alkohol entstehende Product ist viel schwieriger zu reinigen. — (4) Jahresber. f. 1872, 684.

Oel wird mit Wasserdämpfen destillirt, fractionirt und das Product aus Alkohol umkrystallisirt. Das S. 305 erwähnte Dibromanilin, das man bei Reduction des Nitroorthodibrombenzols vom Schmelzp. 58·6° erhält, löst sich leicht in etwas verdünnter erwärmter Salpetersäure und beim Erkalten der Lösung scheidet sich das salpeters. Salz in kleinen Krystallen aus. Zerreibt man dieses in der Mutterlauge und leitet salpetrige Säure ein, so löst es sich sehr leicht unter Bildung der entsprechenden Diazoverbindung, aus der man in der vorher beschriebenen Weise das Tribrombenzol von Mitscherlich erhält. Wie schon Mayer (1) gezeigt hat, entsteht es auch bei Einwirkung von Bromphosphor auf gewöhnliches Dibromphenol. Es bildet weiſse Nadeln, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei 44°, siedet bei 275 bis 276° (uncorr.), löst sich auch in warmem Alkohol schwer und liefert mit Salpetersäure zwei Mononitroderivate, von denen das Hauptproduct bei 93·5° schmilzt. — Das *1, 2, 3 Tribrombenzol* erhielt Körner aus dem Dibromparanitranilin vom Schmelzp. 202·5° (S. 346). Dieses liefert bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom ein bei 111·9° schmelzendes Nitrotribrombenzol (S. 315), aus welchem durch Reduction ein neues *Tribromanilin* erhalten wird, das krystallisirt, bei 130° noch nicht schmilzt, sich aber bei höherer Temperatur zu zersetzen scheint. Es verbindet sich leicht mit Säuren. Das bei Zersetzung desselben mit Aethylnitrit entstehende 1, 2, 3 Tribrombenzol kann leicht durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Es bildet groſse rhombische durchsichtige glänzende Tafeln, schmilzt bei 87·4° und sublimirt leicht. Salpetersäure von 1·49 spec. Gew. läſst es auch beim Kochen unverändert, solche von 1·54 wirkt bei längerem Erhitzen darauf ein; das Product wurde jedoch nicht näher untersucht. Die Constitution dieses Tribrombenzols ergiebt sich unter Berücksichtigung der angeführten Darstellungsmethode aus Folgendem: Das Nitroorthodibrombenzol vom Schmelzp. 58·6° giebt

(1) Jahresber. f. 1866, 558.

mit Ammoniak das Bromnitranilin vom Schmelzp. 104·5° und dieses liefert mit Brom das Dibromparanitranilin vom Schmelzp. 202·5°. Aus letzterem entsteht nun bei Elimination der Amidogruppe Nitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 104·5°, welches bei Reduction das Dibromanilin vom Schmelzp. 56·5° liefert, aus welchem man bei Elimination der Amidogruppe Metadibrombenzol erhält. Folgende Zusammenstellung giebt hierüber einen Ueberblick :



Es derivirt danach dieses Tribrombenzol sowohl vom Ortho- als auch vom Metadibrombenzol und da das Mitscherlich'sche Tribrombenzol aus allen 3 Dibrombenzolen erhalten werden kann, in ihm also die Stellung der Bromatome 1, 2, 4 (oder 1, 3, 4) ist, ist die Stellung der Bromatome in dem Tribrombenzol vom Schmelzp. 87·4° = 1, 2, 3. — Das *symmetrische Tribrombenzol* $C_6H_3Br[1]Br[3]Br[5]$ wurde schon früher von Meyer und Stüber (1) aus gewöhnlichem Tribromanilin durch Elimination der Amidogruppe erhalten. Körner stellte es in derselben Weise dar und erhielt es ferner aus dem Dimetabromanilin $C_6H_3NH_2[1]Br[3]Br[5]$ (Schmelzp. 56·5°) (S. 344) bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Es schmilzt bei 119·6° und siedet wenig über 278° (uncorr.). Aus Aetheralkohol krystallisirt es in grofsen durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen. Ein Mononitroderivat konnte daraus nicht erhalten werden, indem verdünnte Salpetersäure es nicht veränderte, solche von 1·54 spec. Gew. es in Dinitrotribrombenzol vom Schmelzp. 192° überführte.

Nitrotribrombenzole. Von den 6 möglichen Mononitrotribrombenzolen hat Körner 5 näher untersucht, während die Unter-

(1) Jahresber. f. 1871, 447 ; f. 1873, 695.

suchung des sechsten noch nicht beendet werden konnte. — *Nitroderivate des 1, 2, 4 Tribrombenzols.* Dieses Tribrombenzol löst sich rasch in Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. unter vorübergehender Rothfärbung, ohne dafs sich dabei Brompikrin bildet. Bei Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48 mufs längere Zeit erwärmt werden, wobei eine geringe Menge von Brompikrin entsteht. Durch Eingiefsen derLösungen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das *Nitro-1, 2, 4-tribrombenzol* $C_6H_2Br[1]Br[2]Br[4]NO_2[5]$ in langen, hell grünlichgelben Nadeln. Aus etwas Alkohol enthaltendem Aether scheidet es sich bei Verdunstung in grofsen durchsichtigen Krystallen (wie es scheint, monokline Pyramiden) aus, welche die Farbe des octaëdrischen Schwefels besitzen. Es schmilzt bei 93·5°, läfst sich bei sorgfältigem Erhitzen sublimiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, leichter in warmem und in Aether. Eisessig löst es namentlich in der Wärme leicht. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert es das Bromnitroparaphenylendiamin $C_6H_2NH_2[1]Br[2]NH_2[4]NO_2[5]$ (S. 353), aus dem bei Elimination der Amidogruppen Paranitrobrombenzol vom Schmelzp. 125·5° entsteht. Wird gepulvertes Nitrotribrombenzol (Schmelzp. 93·5°) mit einem grofsen Ueberschufs eines Gemenges von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es leicht in *Dinitro-1, 2, 4-tribrombenzol* über, das die zweite Nitrogruppe entweder an Stelle [6] oder wahrscheinlicher an Stelle [3] enthält. Durch Eingiefsen der Lösung in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schwach grünlichgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 135·5°, die in Alkohol sehr wenig löslich sind. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt es bei langsamer Verdunstung in ausgezeichnet schönen, sehr grofsen, blafs grünlichgelben Prismen und Tafeln, welche vollkommen durchsichtig, stark lichtbrechend und diamantglänzend sind; sie sind ausgezeichnet spaltbar. Durch Kalilauge wird es nicht angegriffen, aber durch alkoholisches Ammoniak in Dinitrobromphenylendiamin (S.354) übergeführt. — Das *Nitro-1, 2, 4-tribrombenzol* $C_6H_2Br[1]Br[2]Br[4]NO_2[6]$

vom Schmelzp. 119·5° entsteht aus dem S. 347 beschriebenen Orthoparadibromorthonitranilin $C_6H_2 . NH_2[1]Br[2]Br[4]NO_2[6]$ bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Zur Darstellung desselben versetzt man die Amidoverbindung mit Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. und leitet unter Abkühlen einen raschen Strom von salpetriger Säure ein, bis die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird, verdünnt mit viel Wasser, versetzt die nöthigenfalls von harzigen Producten abfiltrirte Lösung mit einer Lösung von Brom und Bromkalium in Bromwasserstoffsäure und zersetzt den gewaschenen und durch Ausbreiten auf Ziegelsteinen von dem meisten Wasser befreiten pomeranzengelben Niederschlag durch Kochen mit Alkohol. Der beim Concentriren der alkoholischen Lösung hinterbleibende krystallinische Rückstand wird mit Wasserdämpfen destillirt, welche Operation mehrmals wiederholt werden mufs, ehe das Product farblos ist. Die so erhaltene Substanz ist noch nicht rein und kann auch nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Man erhält hierbei ein Product, das dem oben beschriebenen Nitrotribrombenzol sehr gleicht, aber keinen constanten Schmelzpunkt besitzt; es beginnt bei 85° zu schmelzen, ist jedoch erst bei 93° vollständig geschmolzen. Auch durch Aether kann es nicht gereinigt werden, wohl aber durch Umkrystallisiren aus Essigsäure. Aus letzterer krystallisirt es in langen vollkommen weifsen Nadeln aus, während ein anderer Körper in der Mutterlauge bleibt, der daraus in gelben kleinen Täfelchen in geringer Menge erhalten wird. Das Hauptproduct besitzt den constanten Schmelzp. 119·5°, der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr ändert. Dieses Nitrotribrombenzol krystallisirt stets in langen, sehr dünnen, zu Garben vereinigten, seideglänzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° liefert es wieder das ursprüngliche Dibromorthonitranilin, das zur Identificirung in symmetrisches Nitrodibrombenzol (Schmelzp. 104·5°) übergeführt wurde. — Das *Nitro-1, 2, 4-tribrombenzol* $C_6H_2Br[1]Br[2]NO_2[3]Br[4]$ (noch nicht bei 187° schmelzend) ist in der Mutterlauge von der Darstellung des bei 93·5° schmelzenden Nitrotribrombenzols in geringer Menge enthalten und unter-

scheidet sich von letzterem durch Farbe und Krystallform. Es bildet zunächst Krystallkrusten oder auch besser ausgebildete Krystalle, welche man von den nadelförmigen Krystallen des Isomeren mechanisch befreit, mehrmals aus Alkohol und schliefslich aus einem Gemisch von Aether und Alkohol umkrystallisirt. Aus der Lösung in Aetheralkohol scheidet es sich bei freiwilliger Verdunstung in rhombischen, fast farblosen, vollkommen durchsichtigen Tafeln oder Prismen aus. In Alkohol ist es noch weniger löslich als das Nitrotribrombenzol vom Schmelzp. 93·5°. Es schmilzt noch nicht bei 187° und sublimirt bei dieser Temperatur in glänzenden durchsichtigen Tafeln und Prismen. — Das *Nitro-1, 2, 3-tribrombenzol* $C_6H_2Br[1]Br[2]Br[3]NO_2[5]$ vom Schmelzp. 112° wurde aus dem Dibromparanitranilin $C_6H_2 . NH_2[1]Br[2]NO_2[4]Br[6]$ vom Schmelzp. 202·5° (S. 346) dargestellt in derselben Weise, wie das oben beschriebene Nitrotribrombenzol aus Dibromorthonitranilin. Auch in diesem Fall ist es nützlich, die Destillation mit Wasserdampf mehrmals zu wiederholen. Das Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, wobei ein anderer nicht näher untersuchter Körper in der Mutterlauge bleibt. Es bildet grofse flächenreiche, vollkommen durchsichtige, fast farblose Krystalle, schmilzt bei 112° und läfst sich sublimiren. Es löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, mäfsig in Aether. Aus einer Mischung von 2 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol erhält man besser ausgebildete Krystalle. Bei Reduction liefert es das S. 311 erwähnte Tribromanilin. Bei 10stündigem Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° geht es wieder in das Dibromparanitranilin vom Schmelzp. 202·5° über, aus welchem es erhalten wurde. Ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in einen Körper, der aus Aether in sehr hell grünlichgelb gefärbten rectangulären grofsen Tafeln krystallisirt, bei 162·4° schmilzt und sich leicht mit Kalilauge zersetzt, unter Bildung eines wenig löslichen zinnoberrothen Kaliumsalzes. Dasselbe Mononitrotribrombenzol entsteht auch aus dem S. 349 beschriebenen Tribromorthonitranilin $C_6H . NH_2[1]NO_2[2]Br[4]Br[5]Br[6]$, das man durch Einwirkung von Brom

auf Allometabromorthonitranilin $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ (S. 348) erhält; bei Behandlung mit Aethylnitrit geht dieses Tribromorthonitranilin leicht und vollständig in das Nitro-1, 2, 3-tribrombenzol über. — Das *Nitro-1, 3, 5-tribrombenzol* entsteht aus dem Tribrommetanitranilin $C_6H . NH_2[1]Br[2]NO_2[3]Br[4]Br[6]$ (S. 347) durch Elimination der Amidogruppe. Zur Darstellung desselben löst man die Amidoverbindung in mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol und erwärmt den die Lösung enthaltenden, mit einem langen Rückflufskühler verbundenen Kolben schwach, wobei eine heftige Reaction eintritt, die man durch Zufügung von etwas Aethylnitrit und Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führt. Man destillirt darauf einen Theil des Lösungsmittels langsam ab und läfst erkalten, wobei sich das Nitrotribrombenzol in nadelförmigen Krystallen abscheidet, die nur schwierig durch Umkrystallisiren farblos erhalten werden. Sofort wird letzteres durch Destillation erreicht. Bei kleinen Quantitäten kann die Destillation unter gewöhnlichem Druck geschehen, bei gröfseren mufs sie im Vacuum ausgeführt werden. Unter 11 mm Druck destillirt die Substanz gegen 177° (uncorr.) über, wobei eine kleine Menge einer rothbraunen Substanz hinterbleibt. In Alkohol, auch kochendem, ist dieses Nitrotribrombenzol sehr schwer löslich, sehr leicht dagegen in kochendem Chloroform, aus welchem man es beim Erkalten in sehr grofsen, fast farblosen Prismen erhält. Auch Aether und kochender Eisessig lösen es ziemlich leicht. Bei Verdunstung der Lösung krystallisirt es in sehr grofsen durchsichtigen Prismen und Tafeln, die einen schwach grünlichen Schimmer besitzen und bei 125·1° schmelzen. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es gewöhnliches Tribromanilin vom Schmelzp. 118°. Die Reduction erfolgt jedoch schwierig und ist es nöthig einen grofsen Ueberschufs von Salzsäure und Zinn, sowie die Nitroverbindung in möglichst fein gepulvertem Zustande anzuwenden. Das gebildete Tribromanilin krystallisirt theilweise beim Erkalten aus, ein anderer Theil kann durch Wasser gefällt werden. Zur Identificirung wurde es mittelst Aethylnitrit in das Tribrombenzol von Meyer und Stüber (Schmelzp. 119·6°) übergeführt. Beim Erhitzen mit

alkoholischem Ammoniak liefert das Nitrotribrombenzol ein Bromnitrometaphenylendiamin $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]NH_2[3]Br[5]$ (S. 353), das mit Aethylnitrit Parabromnitrobenzol giebt. — Das *Dinitro-1, 3, 5-tribrombenzol* entsteht beim Erhitzen des 1, 3, 5-Tribrombenzols mit Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. im Wasserbade bis zur vollendeten Lösung. Zur Reindarstellung wird der beim Eingießen in Wasser entstehende gewaschene und getrocknete Niederschlag zuerst aus Essigsäure, dann aus einer sehr großen Menge von kochendem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamer Abkühlung erhält man aus concentrirter Lösung nadelförmige Krystalle, aus verdünnterer gut entwickelte, vollkommen farblose glänzende Prismen. Schmelzp. 192°. Durch Kalilauge wird es nicht verändert, aber mit alkoholischem Ammoniak giebt es leicht schwer lösliche Amidoderivate, die bei Behandlung mit Kalilauge Derivate eines Dihydroxylbenzols und, wie es scheint, auch des Phloroglucins liefern. — Das *Trinitro-1, 3, 5-tribrombenzol* bildet sich leicht beim Erhitzen von Mono- oder Dinitro-1, 3, 5-tribrombenzol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure.

Chlorbenzole. Metadichlorbenzol [1, 3] stellte Körner aus dem Metadinitrobenzol dar. Letzteres wurde in Metanitranilin übergeführt und die daraus erhaltene Diazoplatinchloridverbindung mit Soda destillirt. Das hierbei gebildete, durch Waschen mit Kalilauge, Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte *Metachlornitrobenzol* schmilzt bei 47·9° und scheint mit dem Metabromnitrobenzol isomorph zu sein, insofern ein in die Lösung der anderen Substanz eingebrachter Krystall weiter wächst. Die Ausbeute beträgt 55 bis 60 Proc. vom angewandten Nitranilin. Das daraus durch Reduction dargestellte Metachloranilin, welches ein beim Abkühlen auf 0° nicht erstarrendes Oel bildet, wird in das Nitrat übergeführt, dieses mit salpetriger Säure behandelt und darauf die verdünnte Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit einem grofsen Ueberschufs von Soda destillirt, wobei man Anfangs gelinde erhitzt. Das Product wird mit Kalilauge gewaschen, mit Was-

serdampf destillirt, mit P_2O_5 getrocknet und schliefslich fractionirt. Das so erhaltene Metadichlorbenzol ist ein farbloses, dem Metadibrombenzol ähnlich riechendes Oel, siedet bei 172·1° unter 742·40 mm Druck (bei 15·0°) und erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee. Dieses Metadichlorbenzol entsteht auch aus dem gewöhnlichen Dichloranilin vom Schmelzp. 61·9° bei Einwirkung von Aethylnitrit. — Das *Paradichlorbenzol* [1, 4] wurde durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzol dargestellt und durch Behandlung mit Kalilauge, Destillation mit Wasserdampf, Trocknen mit P_2O_5 und Fractioniren gereinigt. Das so erhaltene Product enthält jedoch immer noch Spuren von Jod, schmilzt bei 56·4°, sublimirt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet bei 173·2° unter 757·6 mm Druck (bei 17·7°).—Das *symmetrische Trichlorbenzol* $C_6H_3Cl[1]Cl[3]Cl[5]$, welches man in analoger Weise wie die entsprechende Bromverbindung (S. 312) aus gewöhnlichem Trichloranilin und symmetrischem Nitrodichlorbenzol (S. 323) erhält, bildet lange durchsichtige, fast diamantglänzende Nadeln, schmilzt bei 63·4° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Dijodbenzole: Das *Orthodijodbenzol* [1, 2] erhielt Körner aus dem Orthonitrojodbenzol (S. 321). Bei Reduction desselben bildet sich stets neben viel Anilin nur wenig Orthojodanilin, aus welchem Gemenge durch Ueberführung in die Nitrate, successive Behandlung mit salpetriger Säure und Jodwasserstoffsäure und fractionirte Destillation das Orthodijodbenzol dargestellt wurde. Es ist farblos, krystallisirt leicht und siedet höher als die beiden Isomeren. — Das *Metadijodbenzol* [1, 3] aus Metajodanilin krystallisirt aus absolutem Alkohol in grofsen glänzenden, dem Naphtalin gleichenden Blättern, bei freiwilliger Verdunstung der etwas Aether enthaltenden alkoholischen Lösung in grofsen, gut ausgebildeten, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 40·4° und siedet bei 284·7° unter 756·48 mm Druck (bei 15·5°).

Chlorbrom-, Chlorjod- und Bromjodbenzole. Das *Parachlorbrombenzol* [1, 4] wurde erhalten, 1) aus octaëdrischem Bromanilin durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Zer-

setzung der Platinchloridverbindung, 2) aus octaëdrischem Chloranilin durch Ueberführung in das Diazoperbromid und Zersetzung desselben, 3) durch Kochen von Monochlorbenzol mit Brom, bis die Mischung beim Erkalten erstarrt. Es schmilzt bei 67·4°, siedet bei 196·3° unter 756·12 mm Druck (bei 19·6°) und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften des Paradibrombenzols. — Das *Orthochlorjodbenzol* [1, 2] erhielt Körner aus dem Orthochloranilin (1). Das salpeters. Salz des letzteren wurde in Salpetersäure enthaltendem Wasser suspendirt und unter Abkühlen mit Eis durch Einleiten von salpetriger Säure zersetzt, worauf die verdünnte farblose Lösung in überschüssige Jodwasserstoffsäure eingegossen wurde. Das wiederholt mit Kalilauge gewaschene Product wird mit Wasserdämpfen destillirt und die Destillation unterbrochen, sobald sich gelbliche Tropfen eines gleichzeitig gebildeten Diphenylderivats zeigen. Es ist ein farbloses Oel, das nach dem Trocknen mit P_2O_5 oberhalb 283° siedet und einen an Jodbenzol erinnernden Geruch besitzt. — Das *Parachlorjodbenzol* [1, 4], dargestellt aus octaëdrischem Parachloranilin mittelst der Diazoverbindung, bildet farblose, eigenthümlich riechende grofse Prismen und Tafeln. Es siedet constant bei 227·6° unter 751·26 mm Druck (bei 27°). — Die drei Bromjodbenzole wurden dargestellt aus den drei Bromanilinen durch Ersatz der Amidogruppe durch Jod, die Meta- und Paraverbindung auch aus den entsprechenden Jodanilinen durch Ueberführung in Diazoperbromide und Zersetzung derselben. Das *Orthobromjodbenzol* [1, 2] ist eine farblose Flüssigkeit, die sich im Sonnenlicht roth färbt und einen an den des unreinen Metadijodbenzols erinnernden Geruch besitzt. Es siedet bei 257·4° unter 754·44 mm Druck (bei 21·8°). — Das *Metabromjodbenzol* [1, 3] aus Metabromanilin ist ein farbloses Oel, das sich im Licht mit der Zeit roth färbt. Sein Geruch ähnelt dem des Jodbenzols. Es siedet

(1) Die Trennung des Orthochloranilins von der Paraverbindung gelingt leicht durch wiederholtes Erwärmen des Gemisches mit kleinen Mengen Salzsäure, wobei sich zunächst das Parachloranilin löst, während der Rückstand bald aus reinem Orthochloranilin besteht.

constant bei 252·0° unter 754·44 mm Druck (bei 21·8°). Das aus Metajodanilin erhaltene besafs genau denselben Siedepunkt. — Das *Parabromjodbenzol* [1, 4] aus Parabromanilin bildet Tafeln oder Prismen, die einen eigenthümlichen, an den des Paradibrombenzols erinnernden Geruch besitzen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, mäfsig löslich in heifsem, viel leichter in Aether. Aus einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether erhält man es in farblosen durchsichtigen, besser ausgebildeten Krystallen. Es färbt sich nicht im diffusen Licht, wohl aber nach längerer Zeit im directen Sonnenlicht. Es schmilzt bei 91·9° und siedet bei 251·5 bis 251·6° unter 754·44 mm Druck (bei 21·8°). Das aus Parajodanilin dargestellte schmolz bei 91·9 bis 92° und siedete bei 251·5° unter 754·44 mm Druck (bei 21·8°). Bei Einwirkung von Salpetersäure wird, auch wenn man zur Mäfsigung der Reaction viel Essigsäure anwendet, der gröfste Theil des Jods abgeschieden, wobei hauptsächlich Parabromnitrobenzol entsteht. Dagegen geben die beiden anderen Bromjodbenzole mit Salpetersäure von 1·54 spec. Gew., welche frei von niederen Oxyden des Stickstoffs ist, ohne dafs Jod frei wird, die entsprechenden Nitroderivate (s. u.).

Nitrojodbenzole. Läfst man Jodbenzol in feinem Strahle in Salpetersäure von 1·53 spec. Gew. einfliefsen und schüttelt das Gemenge, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, wobei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt; das Jodbenzol löst sich vollkommen und nach wenigen Minuten erstarrt das Product zu einer aus Para- und Orthonitrojodbenzol bestehenden Krystallmasse. Aus der Lösung des mit Wasser ausgewaschenen Productes in heifsem Alkohol krystallisirt beim Erkalten fast reines *Paranitrojodbenzol* [1, 4] aus, während die viel leichter lösliche Orthoverbindung gelöst bleibt. Durch Waschen der Krystalle mit lauwarmem Alkohol, bis dieser farblos abläuft und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Paranitrojodbenzol rein. Es bildet kleine, etwas platte, sehr hell grünlichgelbe Nadeln, die einen starken, fast diamantartigen Glanz besitzen. Schmelzp. 171·5°. Bei der Reduction liefert es das Jodanilin (1) von Hof-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 656; f. 1866, 480 u. 458.

mann, das, wie Körner (1) früher gezeigt hat, dem Hydrochinon entspricht. — Wird die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit von der Darstellung des Paranitrojodbenzols concentrirt und der Destillationsrückstand von Zeit zu Zeit abgekühlt, so erhält man Krystallisationen, von denen die ersten noch viel Paranitrojodbenzol enthalten, während in den letzten die Orthoverbindung überwiegt. Aus der letzten Mutterlauge erhält man ein öliges Product, das hauptsächlich aus der mit etwas Jodbenzol verunreinigten Orthoverbindung besteht. Letzteres läßt sich von diesem durch Abkühlen mit Eis und Pressen zwischen Papier trennen. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte *Orthonitrojodbenzol* [1, 2] bildet lange (5 cm und mehr) flache, lebhaft citronengelbe Nadeln. Es besitzt einen schwachen angenehmen Geruch, schmilzt bei 49·4° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. In schwach erwärmtem Alkohol ist es leicht, in Aether sehr leicht löslich. Aus einem Kilo Jodbenzol wurden 380 g reines Orthonitrojodbenzol erhalten. Bei Reduction liefert es hauptsächlich Anilin und nur wenig Orthojodanilin. Durch Ueberführung des Gemenges in Nitrate, successive Behandlung mit salpetriger Säure und Jodwasserstoffsäure und fractionirte Destillation des Productes erhielt Körner das Orthodijodbenzol. Letzteres ist farblos, krystallisirt leicht und siedet höher als das Meta- und Para-dijodbenzol. — Wird Paranitrojodbenzol mit einem Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, so entsteht als einziges (2) Reactionsproduct das *Orthoparadinitrojodbenzol*

(1) Jahresber. f. 1866, 578. — (2) Auch das *Paranitrobrombenzol* liefert bei Nitrirung (in der Wärme oder Kälte) nur 1 Dinitrobrombenzol, während Walker und Zincke (Jahresber. f. 1873, 355) angeben, daß dabei noch eine kleine Menge eines Isomeren entstehe; danach enthielt das von Walker und Zincke benutzte Präparat noch etwas Orthonitrobrombenzol, dessen vollständige Entfernung schwieriger gelingt, als gewöhnlich angenommen wird. Beide Körper sind leicht durch ihr Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure zu unterscheiden. Während das Orthonitrobrombenzol sich in dem gleichen Gewicht rauchender Schwefelsäure fast augenblicklich zu einer orangeroth gefärbten

$C_6H_3J[1]NO_2[2]NO_2[4]$. Es krystallisirt beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung in kleinen rein gelben Blättchen. Bei freiwilliger Verdunstung der alkoholisch-ätherischen Lösung erhält man es in großen Prismen oder Tafeln, die oft mehrere Centimeter Durchmesser besitzen, vollkommen durchsichtig und etwas dunkler gelb gefärbt sind. Schmelzp. 88·5°. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht dagegen in heißem. Beim Erwärmen mit *verdünnter* Kalilauge geht es in das Kaliumsalz des gewöhnlichen Dinitrophenols über. Mit alkoholischem Ammoniak liefert es gewöhnliches Dinitranilin (1), aus welchem Nitrophenylendiamin und Dinitrobenzol dargestellt wurde. Dasselbe Dinitrojodbenzol entsteht neben 6 bis 7 Proc. eines Isomeren bei Behandlung des Orthonitrojodbenzols mit Salpeterschwefelsäure. Der isomere Körper ist *Diorthonitrojodbenzol* $C_6H_3J[1]NO_2[2]NO_2[6]$, krystallisirt bei langsamer Abkühlung der warmen alkoholischen Lösung in großen, tief orangegelben, sehr glänzenden rhombischen Tafeln. Schmelzp. 113·7°. In Alkohol ist es sehr viel leichter löslich als das vorher beschriebene und auch in Aether ist es sehr leicht löslich. Auch beim Kochen mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure bleibt es unverändert. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert es das Dinitranilin vom Schmelzp. 137·8° (S. 345), bei Reduction und Ersatz des Jods durch Wasserstoff Metadiamidobenzol.

Nitroderivate der Dichlor-, Dijod-, Chlorbrom-, Chlorjod- und Bromjodbenzole: Paranitrometadichlorbenzol $C_6H_3Cl[1]Cl[3]NO_2[4]$. Beim Eingießen von Metadichlorbenzol in Salpetersäure von 1·54

Flüssigkeit auflöst, ist die Paraverbindung fast unlöslich in der Säure und läßt diese vollkommen farblos. Dieses Verhalten kann zur Prüfung der Reinheit benutzt werden. — (1) Die Leichtigkeit, mit der die sich entsprechenden Verbindungen : Dinitrochlorbenzol vom Schmelzp. 53·4°, Dinitrobrombenzol vom Schmelzp. 75·3° und Dinitrojodbenzol vom Schmelzp. 88·5° Umsetzungen zeigen, ist sehr verschieden. So geht bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in gewöhnlicher Temperatur ersteres schon in 24 Stunden vollständig, das zweite in etwa 8 Tagen in Dinitranilin über, während das dritte auch nach monatelanger Einwirkung noch theilweise unverändert ist.

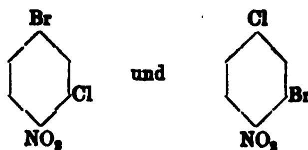
spec. Gew. entstehen unter heftiger Reaction verschiedene, schwer von einander zu trennende Nitroderivate. Das Hauptproduct ist eine Dinitroverbindung, die in Alkohol wenig löslich ist und sich daraus in schwach grünlichgelb gefärbten, fast silberglänzenden Schuppen abscheidet. Aus der Mutterlauge krystallisiren bei weiterem Verdampfen durchsichtige pyramidenförmige Nadeln, während eine ölige Substanz in beträchtlicher Menge darin verbleibt. Man erhält das Paranitrometadichlorbenzol leicht und als fast einziges Reactionsproduct, wenn man ein Gemisch von 10 Th. Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. und 1 Th. Wasser zum Nitriren verwendet und gelinde erwärmt, wenn das Dichlorbenzol sich zu lösen zögert. Durch Fällen mit Wasser, Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in durchsichtigen schwach grünlichgelben langen pyramidenförmigen Nadeln, die bei 32·2° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und löst sich in jeglicher Menge in Aether. Mit sehr concentrirter Salpetersäure, leichter noch bei Gegenwart von Schwefelsäure liefert es *Dinitrometadichlorbenzol*, das bei 103° schmilzt, aus einer Mischung von Alkohol und Aether in schwach grünlich gefärbten durchsichtigen grofsen Prismen krystallisirt und bei Behandlung mit Aetzkali (Lösung von 1:6) das Kaliumsalz eines Dinitrochlorphenols giebt. Dieses ist gelb, wenig löslich in Wasser und liefert ein Dinitrometachlorphenol, das in seinen Eigenschaften der entsprechenden Bromverbindung gleicht. Beim Erhitzen des Paranitrometadichlorbenzols mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Allometachlororthonitranilin $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Cl[5]$ (S. 351), das mit Aethylnitrit Parachlornitrobenzol und bei Behandlung mit Natriumamalgam Orthophenylendiamin liefert. — Das *symmetrische Nitrometadichlorbenzol* $C_6H_3Cl[1]Cl[3]NO_2[5]$ wurde aus Dichlorparanitranilin erhalten. Es wurde Paranitranilin in einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure gelöst und in die kalt gehaltene Lösung in langsamem Strome Chlor eingeleitet, wobei in reichlicher Menge ein gelber, undeutlich krystallinischer, etwas eines braunen Harzes enthaltender Niederschlag entstand. Beim Ausziehen des gewaschenen und getrockneten Niederschlages mit

kochendem Alkohol blieb Tetrachlorchinon ungelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit schied sich eine schmutziggelbe Krystallisation aus, während das Harz gelöst blieb. Das krystallinische Product besteht hauptsächlich aus Dichlorparanitranilin, das jedoch stets Chloranil enthält, von dem es auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht befreit werden konnte. Doch wurde daraus reines symmetrisches Nitrodichlorbenzol erhalten durch Zersetzen mit Aethylnitrit, Abdestilliren des meisten Alkohols, Versetzen mit Aetzkali und Destillation mit Wasserdampf, wobei das Chloranil als chloranils. Kalium zurückblieb. Dieses Nitrodichlorbenzol krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, 5 bis 6 mm breiten, fast farblosen, durchsichtigen, biegsamen Blättern. Es schmilzt bei 65·4° und besitzt die übrigen Eigenschaften der entsprechenden Bromverbindung, nur ist es leichter in Alkohol löslich. Alkoholisches Ammoniak wirkt auch bei hoher Temperatur darauf nicht ein. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es ein neues Dichloranilin, aus dem bei Behandlung mit Aethylnitrit Metadichlorbenzol entsteht. — Das nach Jungfleisch (1) dargestellte *Nitroparadichlorbenzol* $C_6H_3Cl[1]NO_2[2]Cl[4]$ krystallisirt aus Alkohol in grofsen, durchsichtigen, schwach grünlichgelb gefärbten Tafeln und Prismen, schmilzt bei 54·6° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht es in Parachlororthonitranilin (S. 351) über. Beim Erwärmen mit einer Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure liefert es α- und β-Dinitroparadichlorbenzol, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin die α-Verbindung weniger löslich ist, trennt. Das *α-Dinitroparadichlorbenzol* $C_6H_2Cl[1]NO_2[2]Cl[4]NO_2[6]$ krystallisirt in schwach grünlichgelb gefärbten Blättchen und schmilzt bei 104·9°. Es entspricht dem Dinitrochlorphenol von Dubois (2), welches auch bei Einwirkung von Chlor auf das β-Dinitrophenol von Hübner und Werner Schneider (3) entsteht (S. 339).

(1) Jahresber. f. 1868, 347. — (2) Jahresber. f. 1867, 618. — (3) Jahresber. f. 1872, 399.

Das *β-Dinitroparadichlorbenzol*, welches danach nur $C_6H_2Cl[1]NO_2[2]NO_2[3]Cl[4]$ oder $C_6H_2Cl[1]NO_2[2]Cl[4]NO_2[5]$ sein kann, entsteht immer nur in geringer Menge, bildet farblose platte Nadeln oder Prismen, schmilzt bei 101·3° und liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dichlornitranilin vom Schmelzp. 66·4° (S. 352). — *Nitrometadijodbenzol* $C_6H_3J[1]J[3]NO_2[4]$. Das Metadijodbenzol (aus krystallisirtem Metajodanilin) löst sich nur langsam beim Erwärmen mit viel Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52 und erhält man beim Eingiefsen der Lösung in Wasser ein scheinbar amorphes pomeranzengelbes Pulver, das gewaschen, getrocknet und in heifsem Alkohol gelöst wird. Aus der heifs filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine Blättchen von der Farbe des neutralen Kaliumchromats aus, die einen schwach blauen Reflex besitzen. Bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man spitze quadratische Octaëder; enthält die Lösung dagegen Aether, so erscheint an den Krystallen die Fläche 0P, die umsomehr vorherrscht, je gröfser relativ die Menge des Aethers ist, und erhält man auf diese Weise sehr grofse hellpomeranzengelbe, vollkommen durchsichtige glänzende Tafeln. Der Körper schmilzt bei 168·4° und hat ein hohes spec. Gewicht. Er ist wenig löslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert er ein Nitrojodanilin (S. 353). — *Nitroparadijodbenzol* konnte nicht durch Behandlung von Paradijodbenzol (aus gewöhnlichem Jodanilin) mit Salpetersäure erhalten werden. In der Kälte wie in der Wärme, bei oder ohne Anwendung von Essigsäure entstand stets Paranitrojodbenzol vom Schmelzp. 171·5° neben freiem Jod. — Das *Nitrometachlorbrombenzol* $C_6H_3Br[1]Cl[3]NO_2[4]$ entsteht sehr wahrscheinlich bei Nitrirung von reinem Metachlorbrombenzol. Um letzteres ohne Anwendung von Platinchlorid zu erhalten, behandelte Körner in Wasser suspendirtes Acetanilid mit Chlor, bis die Gewichtszunahme der Aufnahme von 1 Mol. Chlor entsprach und leitete darauf mittelst Luft 1 Mol. Brom in Dampfform ein. Das Product wurde gewaschen, mit Aetzkali verseift und mit Wasserdampf destillirt.

Aus der erhaltenen Mischung wurde in bekannter Weise mittelst Salzsäure das mono- und trisubstituirte Anilin entfernt, darauf das Product mit Aethylnitrit behandelt und das gebildete Gemenge von Dichlor-, Chlorbrom- und Dibrombenzol nach Destillation mit Wasserdampf und Trocknen mit P_2O_5 der fractionirten Destillation unterworfen. Es wurde so ein constant bei 196° siedender Körper von der Zusammensetzung des Chlorbrombenzols erhalten, der das Hauptreactionsproduct bildete. Mit sehr concentrirter Salpetersäure reagirt es schon in der Kälte energisch und beim Eingiefsen der Lösung in Wasser scheidet sich eine halbflüssige Masse ab, die bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man daraus lange, schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 46·8° und bleibt derselbe auch bei oft wiederholtem Umkrystallisiren constant. Der Analyse nach enthält der Körper Chlor und Brom in äquivalenter Menge. Bei eintägigem Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht ein substituirtes Anilin, das aus Alkohol sich in grofsen Krystallen ausscheidet. Diese gleichen sehr denen des Nitrometachloranilins, sind jedoch etwas dunkler gefärbt und in Alkohol etwas weniger löslich. Es stellt sich dieser Körper bezüglich seiner Eigenschaften zwischen die entsprechende Chlor- und Bromverbindung. Sein Schmelzpunkt, der bei 137° liegt, ist das arithmetische Mittel der Schmelzpunkte der beiden genannten Verbindungen. Der Analyse nach enthält der Körper auf 12 Atome Kohlenstoff genau 1 Atom Chlor und 1 Atom Brom, wonach er aus einem Gemisch gleicher Moleküle von Nitrometachloranilin und Nitrometabromanilin besteht; er konnte jedoch nicht in seine Componenten gespalten werden. Danach ist vermuthlich die zu seiner Darstellung angewandte Nitroverbindung ein Gemisch gleicher Moleküle von :



Durch Zersetzen dieses Amidoderivats mit Aethylnitrit, Destillation des Productes mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt Körner zunächst Paranitrobrombenzol vom Schmelzp. 125·5°, während sich aus den letzten Mutterlaugen große flache Nadeln vom Schmelzp. 80·3° ausschieden, die denen des Paranitrochlorbenzols glichen. — Das *Nitrometachlorbrombenzol* $C_6H_3Br[1]Cl[3]NO_2[6]$ erhält man aus dem Nitrometachloranilin (S. 351). Dieses wird mit Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. vermischt und darauf mit salpetriger Säure behandelt, wobei es sich rasch löst. Durch Fällen der Lösung mit in Bromkalium gelöstem Brom, Zersetzen des gewaschenen und getrockneten Perbromids mit Alkohol, Destillation mit Wasserdampf und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Nitrometachlorbrombenzol in schwach grünlichgelb gefärbten, bei 49·5° schmelzenden Nadeln. In Alkohol ist es sehr löslich. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° regenerirt es wieder das Nitrometachloranilin. — *Symmetrisches Nitrochlorbrombenzol* $C_6H_3Br[1]Cl[3]NO_2[5]$. Beim Eintragen des S. 352 beschriebenen Chlorbromnitranilins in überschüssiges, mit absolutem Alkohol versetztes Aethylnitrit löst sich dieses langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwickelung und Aldehydbildung, wobei sich die Mischung von selbst erwärmt. Trägt man Sorge, eine zu heftige Reaction zu verhindern und befindet sich das Aethylnitrit stets im Ueberschusse, so erhält man eine wenig gefärbte Lösung, aus der sich beim Abkühlen fast farblose Nadeln ausscheiden. Diese werden mit etwas Alkohol abgewaschen und darauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. So gereinigt krystallisirt dieses Nitrochlorbrombenzol in langen schmalen, sehr dünnen Blättern, schmilzt bei 82·5° und steht bezüglich der anderen Eigenschaften zwischen der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung, mit denen es auch die große Widerstandsfähigkeit gegen Ammoniak und andere Reagentien gemein hat. — Das *Nitroparachlorbrombenzol* $C_6H_3Br[1]NO_2[3]Cl[4]$ wurde aus dem S. 318 beschriebenen Parachlorbrombenzol dargestellt. Letzteres verhält sich gegen sehr concentrirte Salpetersäure ganz so wie die entsprechende

Dibromverbindung. Durch Eingiefsen der Lösung in Salpetersäure in Wasser und Umkrystallisiren des getrockneten Niederschlages aus Alkohol erhält man Krystalle, deren Eigenschaften zwischen denen des Nitroparadichlor- und Nitroparadibrombenzols liegen. Schmelzp. 68·6°. Bei 10- bis 12stündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht ein Körper, der die gröfste Aehnlichkeit mit dem Nitroparabromanilin (S. 347) besitzt und wie dieses bei 111·4° schmilzt. — Das *Nitrometachlorjodbenzol* $C_6H_3Cl[1]J[3]NO_2[4]$ erhält man auf dieselbe Weise aus dem Nitrometachloranilin (S. 351), wie die unten beschriebene Verbindung aus dem Nitroparachloranilin. Es besitzt eine strohgelbe Farbe, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether in grofsen, gut ausgebildeten Prismen, schmilzt bei 63·4° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In heifsem Alkohol ist es leicht, in kaltem schwer löslich. — Das *Nitrometachlorjodbenzol,* welches als Hauptreactionsproduct bei Einwirkung von sehr concentrirter Salpetersäure auf Metachlorjodbenzol entsteht, entspricht wahrscheinlich der Formel $C_6H_3Cl[1]J[3]NO_2[6]$. Es unterscheidet sich von dem vorhergenannten durch eine etwas hellere Farbe, durch seine Krystallform und durch höheren Schmelzpunkt. — *Nitroparachlorjodbenzol* $C_6H_3Cl[1]NO_2[3]J[4]$. Wird Nitroparachloranilin vom Schmelzp. 116·4° (S. 351) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·38 versetzt und dann mit salpetriger Säure behandelt, so löst es sich rasch auf und beim Eingiefsen der hinreichend mit Wasser verdünnten filtrirten Lösung in überschüssige Jodwasserstoffsäure tritt eine energische Reaction ein, welche man durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende führt. Aus dem halbflüssigen Reactionsproduct entfernt man zunächst das freie Jod mit Kalilauge, wäscht mit Wasser und krystallisirt zwei- oder dreimal aus heifsem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, um. Beim Erkalten erhält man sehr schöne, concentrisch gruppirte Nadeln, die den Krystallen des Tribrommetanitranilins sehr ähnlich sind. Es schmilzt bei 63·3° und ist unzersetzt flüchtig. Ein Product, welches wahrscheinlich in der Stellung der Nitrogruppe von dem vorher beschriebenen verschieden ist, bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure vom spec.

Gew. 1·52 auf in viel Eisessig gelöstes Parachlorjodbenzol. — Das *Nitroorthobromjodbenzol* $C_6H_3Br[1]J[2]NO_2[5]$ erhält man aus dem Nitroorthobromanilin (S. 350) in derselben Weise wie das Nitroparabromjodbenzol aus dem Nitroparabromanilin. Es ist wenig löslich in Alkohol und krystallisirt daraus je nach der Concentration in fast farblosen Nadeln oder grofsen Prismen, welche einen sehr schwachen Stich ins Grünlichgelbe besitzen. Schmelzpunkt 106°. Bei mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° liefert es Nitroorthobromanilin. Sehr concentrirte Salpetersäure löst das Orthobromjodbenzol sofort unter heftiger Reaction, ohne dafs Jod ausgeschieden wird, und erhält man durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren des gewaschenen und getrockneten Niederschlages aus Alkohol hauptsächlich ein mit dem beschriebenen Nitroorthobromjodbenzol identisches Product (Schmelzpunkt 106·1°), während in der Mutterlauge ein anderer niedriger schmelzender Körper bleibt. — *Nitrometabromjodbenzol* $C_6H_3Br[1]J[3]NO_2[4]$. Wird Allometabromorthonitranilin $C_6H_3NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ (S. 348) mit Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. versetzt und darauf salpetrige Säure in raschem Strome eingeleitet, so löst es sich langsam. Giebt die Lösung mit Wasser keinen Niederschlag mehr, so verdünnt man stark damit, giefst die filtrirte Lösung in einen grofsen Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure und erwärmt auf dem Wasserbade. Das feste Product wird mit Kalilauge gewaschen, mit Wasserdampf destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so grofse durchsichtige, intensiv gelbe Krystalle, die in ihrer Form vollkommen von denen der isomeren Verbindung verschieden sind und bei 83·5° schmelzen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° liefert dieses Nitrobromjodbenzol neben Jodammonium das Bromnitranilin vom Schmelzp. 151·4° (S. 348). — Zwei andere *Nitrometabromjodbenzole* erhält man bei gelindem Erwärmen von Metabromjodbenzol mit sehr concentrirter Salpetersäure, Eingiefsen der Lösung in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Hauptproduct krystallisirt aus Alkohol in citronengelben Prismen oder Nadeln, aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in durch-

sichtigen grofsen rechtwinkeligen Tafeln und schmilzt bei 126·8°. In Alkohol und Aether löst es sich leichter als die entsprechende Dijodverbindung, dagegen schwerer als die Dibromverbindung. Seine Constitution ist sehr wahrscheinlich $C_6H_3Br[1]J[3]NO_2[6]$, da es beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 175° in ein Nitrometajodanilin übergeht, das mit dem unten beschriebenen identisch ist. Das Nitrometabromjodbenzol, welches man aus der Mutterlauge von der Darstellung des vorherbeschriebenen erhält, ist schwer zu reinigen und bildet fast farblose Nadeln; es ist wahrscheinlich : $C_6H_3Br[1]NO_2[2]J[3]$. — *Nitroparabromjodbenzol* $C_6H_3Br[1]NO_2[3]J[4]$. Zersetzt man mit verdünnter Jodwasserstoffsäure die Lösung der Diazoverbindung, welche bei Behandlung einer Mischung von Orthonitroparabromanilin und Salpetersäure mit salpetriger Säure entsteht, und reinigt das Product in der bei Nitroparachlorjodbenzol beschriebenen Weise, so erhält man eine bei 90·4° schmelzende Substanz, die sich in ihrem Aeufseren nicht von dem Tribrommetanitranilin unterscheidet.

Dinitrobenzole. Bei *Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrobenzol* entstehen alle drei isomere Dinitrobenzole (1). Aufser dem schon lange bekannten Metadinitrobenzol hat Körner jedoch nur das Orthodinitrobenzol näher untersucht. Zur Darstellung der Dinitrobenzole wurde reines krystallisirbares Nitrobenzol allmählich in ein Gemisch gleicher Volume Salpetersäure vom spec. Gew. 1·54 und rauchender Schwefelsäure ohne abzukühlen eingetragen, so lange als noch vollständige Lösung erfolgte, und die Flüssigkeit darauf noch einige Zeit (12 bis 14 Stunden) mäfsig erhitzt, bis eine Probe des auf der Oberfläche abgeschiedenen Oeles beim Erkalten vollständig erstarrte. Das durch Eingiefsen in Wasser und Auswaschen (2) von Säuren befreite Product wird nach dem Trocknen in kochendem Alkohol gelöst, worauf man durch rasches Abkühlen und Bewegen der

(1) Jahresber. f. 1874, 330. — (2) Zur Wegschaffung der letzten Säurereste ist es gut, destillirtes Wasser zu verwenden, da bei Anwendung von gewöhnlichem Wasser das Product sich in Folge des Kalkgehaltes etwas färbt und dann schwieriger zu reinigen ist.

Flüssigkeit die Ausscheidung eines Krystallmehles bewirkt, das so lange mit lauwarmem Alkohol ausgewaschen wird, bis das Filtrat durch alkoholisches Ammoniak nicht mehr gefärbt wird. Das durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte *Metadinitrobenzol* [1, 3] schmilzt bei 89·8°. 100 Th. Alkohol (99·3 Proc.) lösen 5·9 Th. Metadinitrobenzol bei 24·6°. In kochendem Alkohol löst es sich in jeglicher Menge. Das aus reinem Metadinitrobenzol dargestellte Phenylendiamin liefert bei Oxydation keine Spur von Chinon, dagegen entstehen aus dem wie gewöhnlich dargestellten Dinitrobenzol vom Schmelzp. 86 bis 87° kleine Mengen von Chinon. — Zur Gewinnung des in den Mutterlaugen von der Darstellung des Metadinitrobenzols enthaltenen *Orthodinitrobenzols* [1, 2] destillirt man den Alkohol theilweise über und läfst erkalten, wobei zunächst hauptsächlich Metadinitrobenzol auskrystallisirt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man schliefslich eine wie Wolle aussehende, aus kleinen Nädelchen bestehende Krystallisation, die man von der Mutterlauge abfiltrirt, welche neben geringen Mengen der drei Dinitrobenzole unverändertes Nitrobenzol, einen die Eigenschaften eines Nitrophenols besitzenden Körper und ein Oel enthält, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Durch Waschen der Krystallmasse mit etwas warmem Alkohol, bis das Filtrat farblos erscheint und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man, namentlich wenn eine grofse Menge Alkohol angewandt und die Flüssigkeit vor vollständiger Abkühlung abgegossen wird, das Orthodinitrobenzol rein. Besser ist es jedoch, die Mischung in kochender Essigsäure zu lösen, aus der sich beim Erkalten die Orthoverbindung fast allein ausscheidet, wenn sie in überwiegender Menge vorhanden war; das Präparat ist dann nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein (1). Das Orthodinitrobenzol krystallisirt aus ver-

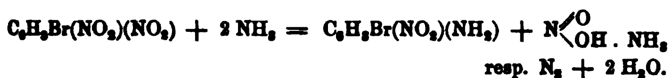
(1) Hat man eine beträchtliche Menge Rohmaterial und kommt es nicht darauf an, Alles zu gewinnen, so kann man auch in folgender Weise verfahren. Aus den Mutterlaugen destillirt man allen Alkohol ab, erwärmt den Rückstand mit viel Wasser, das mit Soda und Natriumdicarbonat versetzt ist,

dünntem Alkohol in fast farblosen, der sublimirten Benzoësäure gleichenden Nadeln, aus absolutem Alkohol in grofsen gestreiften blafsgelben Prismen, welche aus einem Aggregat kleiner Platten bestehen; aus einer weniger concentrirten Lösung kann es in grofsen, durchsichtigen, besser ausgebildeten Tafeln erhalten werden. Es schmilzt bei 117·9°; eine Mischung gleicher Theile von Meta- und Orthodinitrobenzol schmilzt dagegen constant bei 64 bis 65°. 100 Th. von kochendem, 99·4procentigem Alkohol lösen etwa 33 Th. Orthodinitrobenzol, wonach es beträchtlich weniger löslich ist als die Metaverbindung; die Löslichkeit wird aber durch Gegenwart der letzteren Verbindung beträchtlich erhöht. Bei 24·8° lösen 100 Th. Alkohol 3·8 Th. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es das Griefs'sche (1) Phenylendiamin, das bei Oxydation keine Spur von Chinon giebt. Es entsteht danach Chinon nur aus dem durch Reduction des Paradinitrobenzols entstehenden Paraphenylendiamin. Durch Schwefelammonium wird das Orthodinitrobenzol viel schwieriger als die Metaverbindung reducirt, wobei Orthonitranilin vom Schmelzp. 71·5 entsteht. — *Metaparadinitrobrombenzol* $C_6H_3Br[1]NO_2[3]NO_2[4]$. Beim Erhitzen von Metanitrobrombenzol vom Schmelzp. 56·4° mit einem grofsen Ueberschufs einer Mischung von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure und Eingiefsen des Productes nach einer Stunde in Wasser erhält man eine ölige Masse, die man nach wiederholtem Abwaschen in heifsem Alkohol löst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich zunächst, in beschränkter Menge, ein anderes neues Dinitro-

einige Zeit im Wasserbade, decantirt die braune Lösung, welche einen Körper von den Eigenschaften eines Nitrophenols enthält, ab und wiederholt dieses Verfahren, bis die wässerige Lösung ungefärbt bleibt. Man unterwirft darauf den gewaschenen Rückstand zur Entfernung von Nitrobenzol der Destillation mit Wasserdämpfen. Das unter Wasser geschmolzene Product läfst man erkalten, bis es zum Theil erstarrt ist, und giefst darauf mit dem Wasser den noch flüssigen Theil ab. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man zweimal aus Alkohol um und, wenn sie hierbei noch bräunlich gefärbt bleiben, läfst man sie einmal aus kochender Essigsäure auskrystallisiren —

(1) Jahresber. f. 1871, 710.

brombenzol in kleinen Blättchen ab, das man leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei Verdunstung in niederer Temperatur grofse Tafeln aus, welche in einem gelblichen Oele schwimmen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol, zuletzt aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigten Krystalle sind durchsichtig, besitzen eine schwach grünlichgelbe Farbe und schmelzen bei 59·4°. Beim Erkalten der warmen alkoholischen Lösung erhält man dünne, fast nadelförmige Prismen, während bei freiwilliger Verdunstung der alkoholisch-ätherischen Lösung grofse Tafeln resultiren. Bei mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf eine etwas über 180° liegende Temperatur entsteht das Bromnitranilin $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ vom Schmelzp. 151·4° (S. 348) neben salpetrigs. Ammoniak, das seinerseits dabei in Stickstoff und Wasser zerfällt:



$$C_6H_3Br(NO_2)(NO_2) + 2\,NH_3 = C_6H_3Br(NO_2)(NH_2) + N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} . NH_3$$
$$\text{resp. } N_2 + 2\,H_2O.$$

Dinitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 117·4 entsteht beim Lösen des Nitrometadibrombenzols vom Schmelzp. 61·6° (S. 306) in einem grofsen Ueberschufs eines Gemenges von Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure und mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei sich die Dinitroverbindung abzuscheiden beginnt. Durch Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in langen flachen grünlichgelben Nadeln. Aus Aether krystallisirt es in grofsen durchsichtigen Tafeln. Es schmilzt bei 117·4° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Alkohol ist es sehr wenig löslich, mäfsig löslich in Aether. In alkoholischem Ammoniak löst es sich langsam in der Kälte, während aus der Lösung sich (noch nicht näher untersuchte) lange flache hellgelbe Nadeln ausscheiden, welche Trichroïsmus besitzen und bei 178·4° schmelzen. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert das Dinitrometadibrombenzol das Dinitrometabromphenol vom Schmelzp. 91·5° (S. 340).

Monobromtoluole. Das *Orthobromtoluol* [1, 2] wurde erhalten aus Orthotoluidin vom Siedep. 199·5 bis 199·6° (unter 747·14 mm

Druck bei 13·2°). Dieses wurde in das Nitrat, darauf in das Diazoperbromid übergeführt und letzteres sogleich nach dem Abwaschen mit etwas Wasser mit Alkohol zersetzt (1). Das von dem meisten Alkohol durch langsames Abdestilliren befreite Product wird mit Kalilauge gewaschen, mit Wasserdampf destillirt, getrocknet und fractionirt. Es siedet bei 182·0° und besitzt denselben Geruch wie das Orthodibrombenzol. — Das *Metabromtoluol* [1, 3] erhielt Körner aus krystallisirbarem Nitrotoluol, welches successive in krystallisirbares Toluidin, Acettoluid, Bromacettoluid, Monobromtoluidin, Nitrat dieser Base, Diazoperbromid und schliefslich in Bromtoluol übergeführt wurde. Es siedet nach dem Trocknen mit P_2O_5 bei 184·0 bis 184·1° unter 754·10 mm Druck (bei 16·5°). Ein anderes Präparat hatte den Siedep. 184·3° unter 758·74 mm Druck (bei 13·2°). Sein Geruch ist von dem des Metadibrombenzols nicht zu unterscheiden. Bei Oxydation liefert es gewöhnliche Brombenzoësäure vom Schmelzp. 154°. — Das *Parabromtoluol* [1, 4] wurde durch Bromiren von Toluol erhalten, wobei, wie Körner (2) früher gezeigt hat, neben Benzylbromid auch die beiden anderen Isomern entstehen. Es wurde auch aus gewöhnlichem Toluidin (aus krystallisirtem Nitrotoluol) durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom dargestellt. Das auf beide Weisen erhaltene, mit P_2O_5 getrocknete Bromtoluol schmolz bei 28·2°, erstarrte bei 25·4° und hatte den Siedep. 184·6° unter 760·74 mm Druck (bei 13·4°). Sein Geruch ist dem des Paradibrombenzols sehr ähnlich.

Constitution der hauptsächlichsten Phenolderivate. Die *drei isomeren Bromphenole* wurden aus den Bromanilinen dargestellt. Die Nitrate der letzteren wurden mit Salpetersäure enthaltendem Wasser versetzt (3), worauf in das kalt gehaltene breiige Gemenge

(1) Die Diazoverbindung erleidet leicht Zersetzung und bilden sich daher in beträchtlicher Menge Nebenproducte, hauptsächlich Kresolderivate. Unter Anderem erhielt Körner ein Bromnitroderivat, welches in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt, leicht sublimirt und ein roth gefärbtes Kaliumsalz giebt. — (2) Giornale di scienze naturali ed economiche, vol. 5, p. 144. Palermo 1869. — (3) Die Orthoverbindung erfordert eine beträchtliche Menge Salpetersäure.

salpetrige Säure bis zur vollständigen Lösung eingeleitet wurde. Die unter Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung wurde in abgekühlten absoluten Alkohol eingegossen und das Ganze darauf mit Aether versetzt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Das so erhaltene, mit Aether gewaschene und im Vacuum getrocknete, krystallisirte Sulfat des Diazobrombenzols wurde mit einer grofsen Menge Wasser am Rückflufskühler gekocht. Das Product wurde mit Aether ausgezogen, mit Wasserdampf destillirt und dann im Vacuum der Destillation unterworfen. Das Para- und Metabromanilin liefert in dieser Weise in beträchtlicher Menge das entsprechende Bromphenol, während aus dem Orthobromanilin nur kleine Mengen Bromphenol (neben harzigen Substanzen) entstehen. — Das *Orthobromphenol* ist ein eigenthümlich riechendes farbloses Oel, das durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es ist identisch mit dem Bromphenol, welches Körner (1) früher aus dem Amidophenol, welches dem flüchtigen Nitrophenol entspricht, durch Zersetzen der daraus dargestellten Diazoplatinbromidverbindung erhielt. Mit Salpetersäure liefert es in Eisessiglösung als einziges Reactionsproduct das Monobromdinitrophenol von Laurent (Schmelzp. 118·2°). — Das *Metabromphenol* wurde nur in flüssigem Zustande erhalten; es konnte jedoch die Untersuchung dieses Körpers noch nicht beendet werden. Mit überschüssigem Brom liefert das Metabromphenol schon in der Kälte Tetrabromphenol, mit Salpetersäure neben anderen Nitroproducten ein Dinitromonobromphenol, das identisch zu sein scheint mit dem bei 91·5° schmelzenden, welches bei Einwirkung von Aetzkali auf Dinitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 117·4° entsteht (S. 340). Aus dem durch Bromiren von Phenol dargestellten Bromphenol hat Körner (2) früher ein Dinitroparabromphenol erhalten, während Hübner (3) daraus ein Dinitroorthobromphenol erhielt. Es entsteht danach

(1) Giornale di scienze naturali ed economiche, vol. 5, p. 285. Palermo 1869. — (2) Jahresber. f. 1866, 575. — (3) Jahresber. f. 1873, 411.

beim Bromiren von Phenol Para- und Orthobromphenol. Andererseits hat Körner (1) früher gezeigt, dafs aus dem rohen Bromphenol, resp. dessen Methyläther, durch Substitution von Brom durch die Carboxylgruppe Methyloxybenzoësäure [1,3] erhalten werden kann, wonach das Product der Einwirkung von Brom auf Phenol alle drei isomere Bromphenole enthalten würde. Es scheint jedoch das relative Mengenverhältnifs der drei Isomeren abhängig zu sein von geringfügigen Aenderungen der Reactionsbedingungen, denn Körner konnte aus einem rohen Bromphenol, das unter scheinbar gleichen Bedingungen wie das früher angewandte dargestellt war, Methyloxybenzoësäure nicht wieder erhalten. Er hat sich jedoch von Neuem davon überzeugt, dafs das Präparat, welches Er bei Seiner früheren Untersuchung erhalten hatte, wirklich Methyloxybenzoësäure war. — Das *Parabromphenol* aus gewöhnlichem Nitracetanilid ist identisch mit dem von Hübner (2) durch Bromiren von Phenol erhaltenen krystallisirten Bromphenol. Schmelzp. 66·4°. Bei Einwirkung von Salpetersäure in Eisessiglösung liefert es, je nachdem 1 oder 2 Mol. Salpetersäure angewandt werden, das Monobromorthonitrophenol von Brunck (3) vom Schmelzp. 88° oder das schon früher von Körner (4) beschriebene Dinitrobromphenol vom Schmelzp. 75·6°. — *Dibromorthonitrophenol.* Durch Nitriren von gewöhnlichem Dibromphenol, das dieselbe Structur wie das gewöhnliche Dibromanilin besitzt, erhielt Körner früher ein Mononitrodibromphenol, welches Er später als identisch mit dem von Brunck durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Orthonitrophenol dargestellten erkannte. Um dieses mit den anderen Benzolderivaten zu verknüpfen, wurde es in den Methyläther übergeführt und dieser mit alkoholischem Ammoniak erhitzt. Der Methyläther wurde aus dem Silbersalz erhalten. Letzteres erhält man durch Vermischen der verdünnten kochenden Lösungen von Dibromorthonitrophenol-

(1) Jahresber. f. 1867, 414. — (2) Jahresber. f. 1873, 410. — (3) Jahresber. f. 1867, 618. — (4) Jahresber. f. 1866, 575.

kalium und salpeters. Silber als voluminösen dunkelrothbraunen Niederschlag, der bei 24stündigem Verweilen in der Mutterlauge in 5 bis 6 mm lange, dunkelrothe, lebhaft metallglänzende Nadeln übergeht, welche nach dem Trocknen hellziegelroth und goldglänzend erscheinen. Methyljodid wirkt in der Kälte darauf nicht ein, aber beim Erhitzen im Wasserbade am Rückflufskühler vollendet sich die Reaction leicht. Das gebildete *Dibromorthonitranisol*, welches man durch Ausziehen mit Aether erhält, krystallisirt in langen, schwach grünlichgelb gefärbten, bei 76·7° schmelzenden Nadeln, die sich am Licht mit der Zeit bräunen. Es ist in kaltem Alkohol wenig, leicht in heifsem löslich. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170° geht es in das Dibromorthonitranilin $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]Br[4]Br[6]$ vom Schmp. 127·3° (S. 347) über, welches zur Identificirung durch Behandlung mit Aethylnitrit in das symmetrische Nitrodibrombenzol vom Schmelzp. 104·5° übergeführt wurde. Danach kommt obigem Dibromnitrophenol die Formel $C_6H_2(OH)[1]NO_2[2]Br[4]Br[6]$ zu. — *Dibromparanitrophenol* $C_6H_2 . OH[1]Br[2]NO_2[4]Br[6]$. Zur Darstellung des Methyläthers wurde das Silbersalz des Dibromparanitrophenols von Brunck mit Methyljodid behandelt. Letzteres wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber beim Kochen am Rückflufskühler entsteht der *Dibromparanitrophenolmethyläther*, den man nachher mit kochendem Aether auszieht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er bildet pyramidenförmige weifse durchsichtige Nadeln, schmilzt bei 122·6°, ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem und löst sich auch wenig in Aether. Bei zweitägigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht das Dibromparanitranilin $C_6H_2 . NH_2[1]Br[2]NO_2[4]Br[6]$ vom Schmelzp. 202·5° (S. 346), aus dem durch Behandlung mit Aethylnitrit symmetrisches Nitrodibrombenzol vom Schmelzp. 104·5° erhalten wurde. — Das *Bromdinitrophenol* von Laurent $C_6H_2 . OH[1]NO_2[2]NO_2[4]Br[6]$ vom Schmelzp. 118·2° entsteht aus dem S. 350 beschriebenen Bromdinitranilin unter gleichzeitiger Ammoniakbildung beim Kochen mit Kalilauge (1 : 6). Es wird ferner erhalten 1) nach Laurent beim Bromiren von Dinitrophenol, 2) beim Nitriren

des Bromparanitrophenols von Brunck, 3) aus dem Orthonitrophenol durch Ueberführung in Amidophenol, Ersatz der Amidogruppe durch Brom und Nitriren des Productes, 4) durch Kochen von Orthobromdiazobenzolsulfat mit Wasser und Nitriren des entstehenden Orthobromphenols (S. 335). Danach kommt ihm die angeführte Constitutionsformel zu. — *β-Dinitrophenol* von Hübner und Werner Schneider (1) $C_6H_3OH[1]NO_2[2]NO_2[6]$. Zur Trennung des β-Dinitrophenols von der α-Verbindung setzt man das Gemenge der Kaliumsalze dem Sonnenlicht aus, wobei die Krystalle des α-Salzes (lange dünne gelbe Nadeln) zu einem feinen Pulver zerfallen, das von den unverändert bleibenden Krystallen des β-Salzes (stahlblaue Blättchen) mechanisch getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren der stahlblauen Blättchen erhält man zunächst lange dicke bläulich schimmernde Prismen, welche bei wiederholtem Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle in rothe flache Nadeln übergehen. Das aus dem Silbersalz abgeschiedene β-Dinitrophenol schmilzt bei 63·9⁰. Das Kalium-, Natrium- und Baryumsalz besitzt die von Hübner und Werner Schneider angegebenen Eigenschaften; bezüglich des *Silbersalzes* fand jedoch Körner, daſs es in zwei verschiedenen Formen auftritt. Ist die Lösung verdünnt und beginnt die Krystallisation erst bei niederer Temperatur, so erhält man das Salz $C_6H_3(NO_2)_2OAg + 2H_2O$ in langen, lebhaft metallglänzenden kupferrothen Nadeln. Das andere Salz $C_6H_3(NO_2)_2OAg + H_2O$ entsteht, wenn die Lösung sehr concentrirt ist und die Krystallisation schon wenig unter dem Siedepunkt der Lösung beginnt; es bildet lebhaft glänzende braune Blättchen und flache Nadeln, die einen bläulichen Reflex besitzen und bei genügender Dünne das Licht mit blutrother Farbe durchlassen. Wird das erstere Salz einige Zeit auf 100⁰ erhitzt (bei 50⁰ verlieren jedoch beide Salze schon etwas Säure), so nimmt es Farbe und Glanz des zweiten Salzes an, behält jedoch seine Krystallform. Den *Methyläther* erhält man leicht durch Einwirkung von Methyl-

(1) Jahresber. f. 1872, 899.

jodid in gewöhnlicher Temperatur auf die Silbersalze bei Gegenwart von reinem, namentlich alkoholfreiem Aether. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er farblose, lange, etwas flache Nadeln, schmilzt bei 115·8°, läfst sich leicht sublimiren, wird beim Kochen mit Kalilauge verseift und liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120 bis 130° das Dinitranilin vom Schmelzp. 137·8° (S. 345). — Das *Dinitrochlorphenol* $C_6H_2 . OH[1]NO_2[2]Cl[4]NO_2[6]$, welches von Dubois (1) durch Nitriren von Parachlorphenol erhalten wurde, entsteht auch, wie schon von Engelhardt und Latschinoff (2) gezeigt wurde, durch Kochen von α-Dinitrodichlorbenzol mit Soda. Das Monochlororthonitrophenol (aus flüchtigem Nitrophenol und Chlor) löst sich leicht in einer Mischung von Essigsäure und rauchender Salpetersäure und erhält man hierbei das Dubois'sche Dinitrochlorphenol. Derselbe Körper entsteht bei Einwirkung von Chlor auf das β-Dinitrophenol von Hübner und Werner Schneider und beim Erhitzen des Chlordinitranilins vom Schmelzp. 144·7 (S. 352) mit Kalilauge neben Ammoniak. Der aus dem Silbersalz dargestellte *Methyläther* krystallisirt in fast farblosen Blättchen, schmilzt bei 65·4° und liefert schon in der Kälte mit Ammoniak das Chlordinitranilin vom Schmelzp. 144·7° (S. 352). — Das *Brom-β-dinitrophenol*, welches man durch Bromiren des β-Dinitrophenols von Hübner und Werner Schneider erhält, ist mit dem früher von Körner (3) aus Parabromphenol erhaltenen, entgegen der Angabe von Armstrong (4), identisch (5) und schmilzt bei 85·6°. Das Kaliumsalz bildet metallglänzende lange etwas flache Nadeln, welche etwas dunkler roth gefärbt sind als das Kaliumsalz des Dubois'schen Dinitrochlorphenols. Das Silbersalz besitzt die gröfste Aehnlichkeit mit dem Silbersalz des entsprechenden Dinitro-

(1) Jahresber. f. 1867, 613. — (2) Jahresber. f. 1870, 521. — (3) Jahresber. f. 1866, 575. — (4) Jahresber. f. 1873, 412. — (5) Dieser Widerspruch ist gelöst durch die neueren Versuche von Armstrong (dieser Bericht: Phenole), wonach das Brom-β-dinitrophenol beim Erwärmen mit Brom unter molekularer Umlagerung in Brom-α-dinitrophenol übergeht.

chlorphenols, nur ist es etwas dunkler. — Das *Jod-β-dinitrophenol* $C_6H_2 . OH[1]NO_2[2]J[4]NO_2[6]$ *) erhält man durch Auflösen von β-Dinitrophenol in überschüssiger Kalilauge, Zufügen von Jod und Jodsäure in der der Gleichung : $5 C_6H_3(NO_2)_2OH + 2 J_2 + HJO_3 = 5 C_6H_2J(NO_2)_2OH + 3 H_2O$ entsprechenden Menge und wiederholtes abwechselndes Versetzen mit Säure und Kalilauge. Das aus der sehr verdünnten heifsen Lösung des Kaliumsalzes durch Versetzen mit Salzsäure abgeschiedene Joddinitrophenol krystallisirt beim Erkalten der Lösung in langen chromgelben Nadeln, schmilzt bei 112·9° und ist wenig löslich in Alkohol, aus dem es in grofsen Prismen krystallisirt. Das durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle gereinigte *Kaliumsalz* bildet, wenn es sich aus genügend verdünnter Lösung ausschied, lange pyramidenförmige Nadeln, die in durchfallendem Licht rubinroth erscheinen und das Licht in gewisser Richtung mit metallisch-grünem Glanz, in anderer Richtung mit Goldglanz reflectiren. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und fast unlöslich in freies Alkali enthaltendem. Das *Silbersalz* ist ein aus glänzenden, braunrothen, kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag. — *Dinitrometabromphenol vom Schmelzp. 91·5°* entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des S. 333 beschriebenen Dinitrometadibrombenzols (Schmelzp. 117·4°) mit Kalilauge (1 : 6) im Wasserbade, wobei man auf 1 Mol. der Nitroverbindung 2 Mol. KHO verwendet. Das gebildete *Kaliumsalz* wird mit kaltem, etwas Kaliumcarbonat enthaltendem Wasser gewaschen und unter Zusatz von etwas Thierkohle aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Es existiren drei Kaliumsalze, von denen zwei wasserfrei sind und sich durch Farbe und Krystallform von einander unterscheiden, während das dritte Krystallwasser enthält und nur bei Wintertemperatur erhalten wird. Erfolgt die Krystallisation in der Nähe des Siedepunktes der Lösung, so erhält man sehr lange, hellgelbe, stark seideglänzende Nadeln. Um sie in diesem Zustande zu

*) Jahresber. f. 1873, 416.

erhalten, mufs man sie aus der Flüssigkeit entfernen, so lange diese noch heifs ist, mit etwas kochendem Wasser abwaschen, zwischen Papier pressen und bei 100° trocknen. Bleiben die Krystalle dagegen in der Lösung während des Erkaltens, so verändern sie sich unter starker Decrepitation, indem sie eine dunklere Farbe annehmen. Dieses Salz ist wie das erste wasserfrei. Beim Erhitzen der Krystalle des zweiten Salzes auf 120° zerfallen sie in ein hellgelbes Pulver, welches aus sehr kleinen Kryställchen der ersteren Verbindung besteht. Dabei tritt eine Gewichtsveränderung nicht ein und liegt danach einfach Dimorphismus vor. Das dritte Salz, welches nur bei niederer Temperatur entsteht, bildet sehr grofse, rhombische, vollkommen durchsichtige, hellgelbe Tafeln, welche kurz nach dem Herausnehmen aus der Mutterlauge Krystallwasser verlieren und opak werden. Das *Calcium-* und *Baryumsalz* krystallisiren in langen flachen gelben Nadeln, sind wenig löslich in Wasser und detoniren heftig beim Erhitzen. Das *Silbersalz* erhält man beim Eingiefsen einer Lösung von salpeters. Silber in eine solche des Kaliumsalzes als voluminösen eigelben Niederschlag, der beim Reiben mit einem Glasstabe von der Berührungsstelle aus eine prachtvoll rothe Farbe annimmt, welche sich in kurzer Zeit über die ganze Masse verbreitet. Löst man das so erhaltene Salz in heifsem Wasser und läfst die Lösung langsam erkalten, so erhält man kleine, tief carmoisinrothe Nadeln und Blättchen, welche zu erdbeerförmigen Gebilden zusammengelagert sind. Bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge bilden sich strauchförmig gruppirte durchsichtige grösere Blättchen. Methyljodid reagirt schon in der Kälte mit dem Silbersalz, wobei unter spontaner Erwärmung neben Jodsilber der *Methyläther* entsteht. Man extrahirt ihn mit Aether, aus dem er sich in kleinen Prismen ausscheidet. Beim Erkaltenlassen der heifsen alkoholischen Lösung erhält man sehr dünne rhombische Tafeln mit zwei sehr spitzen Winkeln. Beide Arten von Krystallen besitzen dieselbe grünlichgelbe Farbe und schmelzen bei 109·4°. Durch Kalilauge wird der Methyläther in der Wärme langsam verseift. Das Dinitrometabromphenol scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure

zu der Lösung des Kaliumsalzes in kleinen fast farblosen Blättchen aus, wenn die Lösung kalt und concentrirt war, dagegen aus verdünnter heifser Lösung in langen durchsichtigen Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in grofsen, durchsichtigen Prismen, welche fast farblos sind und nur einen schwachen Stich ins Gelbliche besitzen und bei 91·5° schmelzen. In concentrirter Salpetersäure ist es leicht löslich und wird daraus durch Wasser wieder unverändert in farblosen Blättchen abgeschieden. — Das S. 323 beschriebene Dinitrometadichlorbenzol liefert bei Behandlung mit Kalilauge das Kaliumsalz eines *Dinitrometachlorphenols*, das mit dem vorher beschriebenen Phenol die gröfste Aehnlichkeit besitzt.

Bromaniline. Parabromacetanilid erhielt Körner durch Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid auf reines Parabromanilin, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol. Es bildet grofse flächenreiche Prismen, die bisweilen vollkommen durchsichtig, farblos und glasglänzend, bisweilen theilweise oder ganz opak, weifs und perlmutterglänzend sind. Es krystallisirt besonders schön bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung. Es ist mäfsig löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Schmelzp. 165·4°. — Das in analoger Weise aus Orthobromanilin (γ-Bromanilin von Hübner und Alsberg) dargestellte *Orthobromacetanilid* krystallisirt aus Alkohol in 4 bis 5 cm langen flachen farblosen atlasglänzenden durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei 99° und löst sich in Alkohol leichter als die Paraverbindung. — *Einwirkung von Brom auf die isomeren Bromaniline :* Leitet man langsam in eine Lösung der Bromaniline in Salzsäure einen mit Bromdampf gesättigten Luftstrom, bis das Brom unabsorbirt durchgeht, so erhält man in allen drei Fällen, auch wenn die Lösung sehr verdünnt ist, einen reichlichen Niederschlag, der abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wird. Sowohl *Parabromanilin* (Schmelzp. 66·4°) als *Orthobromanilin* liefern hierbei gewöhnliches, bei 118° schmelzendes *Tribromanilin*, während aus

Metabromanilin ein *Tetrabromanilin* entsteht. Letzteres krystallisirt aus Alkohol, der etwas Toluol enthält, in farblosen seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 115·3° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen in glasglänzenden durchsichtigen Nadeln oder Prismen. Derselbe Körper entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf das salzs. Salz des Amidoparadibrombenzols. Wird dieses Tetrabromanilin allmählich in eine lauwarme Mischung von absolutem Alkohol und mit salpetriger Säure gesättigtem Alkohol eingetragen, so tritt Erwärmung, Stickstoffentwickelung und Lösung ein, indem *Tetrabrombenzol* (1) gebildet wird. Zur Reindarstellung desselben versetzt man das Product noch mit etwas Aethylnitrit, erhitzt im Wasserbade am Rückflufskühler und unterwirft die beim Erkalten ausgeschiedene, mit etwas Alkohol gewaschene und getrocknete Krystallmasse der Destillation. Es siedet constant bei 329° (nicht corr.), ist sehr wenig löslich in Alkohol und scheidet sich aus diesem in farblosen atlasglänzenden langen Nadeln aus, die bei 97·2° schmelzen. Wie sich Körner durch directe Vergleichung überzeugt hat, ist es identisch mit dem Tetrabrombenzol, welches man nach Mayer (2) durch Behandlung von gewöhnlichem Tribromphenol mit Bromphosphor erhält. — Das gewöhnliche Dibromanilin ist *Orthoparadibromanilin* $C_6H_3 \cdot NH_2[1]Br[2]Br[4]$. Man erhält es durch Suspendiren von feingepulvertem Parabromacetanilid (1 Mol.) in Wasser und Einleiten von mit Brom (1 Mol.) gesättigter Luft, Verseifen des Productes und Destillation mit Wasserdampf. Schmelzp. 79·4°. Bei Behandlung mit Salpetrigsäureäther liefert es das bei 219·4° siedende Metadibrombenzol, aus dem durch Nitrirung die beiden bei 61·6 und 82·6° schmelzenden Nitroderivate erhalten wurden. Durch Behandlung der Lösung in Salzsäure mit überschüssigem Brom wurde daraus gewöhnliches Tribromanilin vom Schmelzp. 118°, und hieraus mit Aethylnitrit Tribrombenzol vom Schmelzp. 119·6° erhalten. Dieses Dibromanilin entsteht auch, wenn Ortho-

(1) Jahresber. f. 1874, 377. — (2) Jahresber. f. 1866, 558.

bromacetanilid in gleicher Weise wie die Paraverbindung mit Brom behandelt wird. Dabei wird jedoch noch eine kleine Menge eines anderen Körpers gebildet, der ein Isomeres zu sein scheint und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei er in der Mutterlauge bleibt, entfernt werden kann. Es schmilzt dann bei 79·4⁰ und giebt mit Brom und mit Aethylnitrit die obengenannten Producte. Es entsteht ferner bei Reduction des Nitrometadibrombenzols $C_6H_3 . Br[1]Br[3]NO_2[4]$ vom Schmelzp. 61·6⁰. — *Dimetabromanilin* $C_6H_3NH_2[1]Br[3]Br[5]$ erhält man bei Reduction von symmetrischem Nitrodibrombenzol (Schmelzp. 104·5⁰) mit Zinn und Salzsäure, Uebersättigen mit Aetzkali und Destillation mit Wasserdampf. Es krystallisirt in weifsen Nadeln, schmilzt bei 56·5⁰ und besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften. Das salzs. Salz bildet flache Nadeln, und läfst sich aus etwas Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisiren; durch viel reines Wasser wird es theilweise zersetzt. Mit Aethylnitrit liefert das Dimetabromanilin wieder Metadibrombenzol, bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom das symmetrische Tribrombenzol vom Schmelzp. 119·6⁰. — Das *Pentabromanilin* entsteht aus dem Dimetabromanilin (Schmelzp. 56·5⁰), wenn dessen salzs. Salz in mit etwas Salzsäure versetztem Wasser suspendirt wird und mit Bromdampf gesättigte Luft im Ueberschusse eingeleitet wird. Durch Umkrystallisiren des entstehenden weifsen Niederschlages aus einem Gemisch von 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Vol. Toluol erhält man grofse durchsichtige, fast diamantglänzende Nadeln, die nicht unter 222⁰ schmelzen und in Alkohol, selbst kochendem, nur sehr schwer löslich sind. Durch Aethylnitrit wird es bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck nicht angegriffen.

Nitraniline. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Acetanilid entsteht ein Gemenge von Paranitracetanilid [1, 4] und Orthonitracetanilid [1, 2]. Ersteres ist das Hauptproduct, aber die Menge des Orthonitracetanilids wächst mit der Stärke der angewandten Säure, deren spec. Gew. das von 1·465 nicht übersteigen darf, da anderenfalls die Mischung auch unter 0⁰ sich entflammt. Zur Darstellung der Nitracetanilide versetzt man je

20 g durch Eis kalt gehaltene Salpetersäure vom spec. Gew. 1·464 bis 1·465, die von niederen Oxyden des Stickstoffs frei ist, mit je 6 g gepulvertem Acetanilid, welches man auf einmal einträgt, giefst das Product nach Beendigung der heftigen Reaction zu gepulvertem Eis, filtrirt möglichst rasch ab, wäscht mit eiskaltem Wasser nach und trägt rasch in überschüssige concentrirte Kalilauge ein. Das so erhaltene Gemenge der Nitraniline (1) wird mit überhitztem Wasserdampf so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr orangeroth gefärbt ist. Das *Orthonitranilin* scheidet sich aus dem Destillat beim Abkühlen in orangegelben Nadeln aus. Es schmilzt bei 71·5° und besitzt sonst die von Zincke (2) dafür angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute beträgt bis zu 15 Proc. vom angewandten Acetanilid. Es entsteht auch bei Reduction des Orthodinitrobenzols mit Schwefelammonium und giebt bei Reduction mit Zinn und Salzsäure das Griefs'sche Orthophenylendiamin, welch letzteres bei Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure keine Spur von Chinon liefert. — Aus dem vom Orthonitranilin befreiten Destillationsrückstand erhält man das *Paranitranilin* rein durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle. Es krystallisirt in grofsen cedergelben Blättern, die einen schwachen blauen Reflex besitzen und bei 145·9° schmelzen. — Das aus reinem, bei 89·8° schmelzendem Metadinitrobenzol dargestellte *Metanitranilin* [1, 3] schmilzt bei 109·9°. Das Metadinitrobenzol wird viel leichter zu Nitranilin reducirt als das Orthodinitrobenzol. — Das *Diorthonitranilin* $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]NO_2[6]$ erhielt Körner durch Erhitzen des S. 322 beschriebenen Diorthonitrojodbenzols (Schmelzp. 113·7°) mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 170 bis 180°.

(1) Wird das einmal umkrystallisirte und getrocknete Gemenge einige Zeit in einem verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, so gehen die langen feinen Nadeln des Orthonitranilins rasch in dicke braune Blättchen, manchmal auch in gut ausgebildete Tafeln über, welche sich leicht von den viel helleren Nadeln des Paranitranilins unterscheiden. — (2) Jahresber. f. 1872, 687; f. 1874, 381.

Es krystallisirt aus Alkohol in langen dunkelgelben Nadeln, schmilzt bei 137·8° und sublimirt in kleinen glänzenden irisirenden Blättchen. In heifsem Alkohol ist es viel löslicher als das gewöhnliche Dinitranilin. Durch Aethylnitrit wird es nicht zersetzt. Dafs jedoch die beiden Nitrogruppen dieselbe Stellung wie im Metadinitrobenzol besitzen, ergiebt sich daraus, dafs bei Reduction des zu seiner Darstellung angewandten Dinitrojodbenzols und Ersatz des Jods durch Wasserstoff dasselbe Metadiamidobenzol entsteht, welches man durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrobenzols erhält. Dieses Diorthonitranilin wird auch bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Methyläther des β-Dinitrophenols von Hübner und Werner Schneider (S. 339) gebildet.

Bromnitraniline. Zur Darstellung der bei *Einwirkung von Brom auf die isomeren Nitraniline* entstehenden Körper wurden die Nitraniline in einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure gelöst, worauf die Lösung so lange mit Wasser versetzt wurde, als diefs ohne Hervorbringung eines bleibenden Niederschlages geschehen konnte. Dann wurde so lange ein mit Bromdämpfen beladener Luftstrom langsam eingeleitet, bis das Brom nicht mehr absorbirt wurde. Aus Para- und Orthonitranilin entstehen auf diese Weise Dibromnitraniline; aus Metanitranilin wurde ein Tribromnitranilin erhalten. — Das *Diorthobromparanitranilin* $C_6H_2 . NH_2[1]Br[2]NO_2[4]Br[6]$ krystallisirt bei langsamem Abkühlen der Lösung in heifsem Alkohol in 4 bis 5 cm langen dünnen, rein gelben Nadeln, die einen schwach blauen Reflex besitzen. Schmelzp. 202·5°. In kaltem Alkohol ist es sehr schwer löslich, leichter in kochendem. In Wasser ist es fast unlöslich, löst sich aber, wenn auch schwierig, in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·38 und wird aus dieser fast farblosen Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge verwandelt es sich in eine zinnoberrothe Kaliumverbindung ($C_6H_2Br_2 . NO_2 . NK_2$?), die in Kalilauge unlöslich ist und mit Wasser und verdünnten Säuren wieder Dibromparanitranilin regenerirt. Bei Behandlung mit Aethylnitrit liefert es leicht das Nitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 104·5°.

Bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom entsteht daraus das bei 111·9° schmelzende Nitrotribrombenzol. Dieses Diorthobromparanitranilin entsteht ferner noch bei Einwirkung von Brom auf Nitroorthobromanilin, beim Erhitzen von Nitrotribrombenzol vom Schmelzp. 111·9° mit alkoholischem Ammoniak auf ca. 150° und bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Methyläther des Paranitrodibromphenols von Brunck (1). — Das *Orthoparadibromorthonitranilin* $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]Br[4]Br[6]$ krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten orangegelben Nadeln, schmilzt bei 127·3° und beginnt bei dieser Temperatur zu sublimiren. Es ist in Alkohol viel leichter löslich als das vorherbeschriebene. Es löst sich wenig in kaltem, nicht viel mehr in heifsem Wasser und ist in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·38 mäfsig löslich. Bei Behandlung mit Aethylnitrit liefert es leicht das Nitrometadibrombenzol, welches mit dem durch Einwirkung desselben Reagenses auf Dibromparanitranilin entstehenden Körper identisch ist. Bei Substitution der Amidogruppe durch Brom entsteht das bei 119·5° schmelzende Nitrotribrombenzol. Dieses Orthoparadibromorthonitranilin wird auch erhalten bei Einwirkung von Brom auf Orthonitroparabromanilin, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibromorthonitranisol, oder Nitrotribrombenzol vom Schmelzp. 119·5°, sowie durch Nitrirung von gewöhnlichem Dibromacetanilid und Behandlung des Nitroproductes mit alkoholischem Ammoniak. — Das *Tribrommetanitranilin* $C_6H . NH_2[1]Br[2]NO_2[3]Br[4]Br[6]$ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in durchsichtigen grünlichgelben, sternförmig gruppirten Nadeln aus, schmilzt bei 102·5° und löst sich leicht in Alkohol. Bei Behandlung mit Aethylnitrit liefert es leicht ein Nitrotribrombenzol, das ein Derivat des symmetrischen Tribrombenzols ist. — Das *Parabromorthonitranilin* $C_6H_3NH_2[1]NO_2[2]Br[4]$ stellte Körner dar durch 20stündiges Erhitzen von Nitroparadibrombenzol mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 165°. Unter diesen

(1) Jahresber. f. 1867, 618.

Bedingungen ist die Umwandlung eine vollständige und bildet sich keine Spur theerartiger Körper dabei. Es schmilzt bei 111·4° und besitzt sonst die von Meyer und Wurster (1) dafür angegebenen Eigenschaften. Concentrirteste Salzsäure verwandelt es in weiſse Schuppen, welche durch die geringste Menge Wasser Zersetzung erleiden. Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. löst es leicht und giebt damit eine fast farblose Lösung. Bei Reduction und längerer Einwirkung von Natriumamalgam liefert es das Orthodiamidobenzol von Grieſs (2). Durch Aethylnitrit wird es in der Kälte in eine Diazoamidoverbindung übergeführt, die in groſsen farblosen rhombischen Tafeln krystallisirt. Bei gelindem Erwärmen derselben mit einer Mischung von Aethylnitrit und Alkohol entsteht unter Stickstoffentwickelung und Aldehydbildung das Metanitrobrombenzol vom Schmelzp. 56·4°. Suspendirt man sehr fein gepulvertes Parabromorthonitranilin in verdünnter Salpetersäure und leitet mit Bromdampf gesättigte Luft ein, bis ein Ueberschuſs von Brom vorhanden, so erhält man das Dibromorthonitranilin vom Schmelzp. 127·3°, aus welchem durch Aethylnitrit das Nitrometadibrombenzol vom Schmelzp. 104·5° zur Identificirung dargestellt wurde. Dieses Parabromorthonitranilin ist identisch mit dem von Hübner durch Nitrirung von Parabromanilin erhaltenen Körper. Es entsteht auch, wenn der bei 87° schmelzende Methyläther des Bromorthonitrophenols von Brunck (3) mit alkoholischem Ammoniak auf 190 bis 200° erhitzt wird; doch bleibt auch bei mehrtägigem Erhitzen viel von dem Methyläther unverändert und bildet sich eine kleine Menge von Methylamin neben Bromnitrophenolammonium. — *Allometabromorthonitranilin* $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ (*Metaamidoparanitrobrombenzol* $C_6H_3Br[1]NH_2[3]NO_2[4]$) erhält man bei 12 bis 15stündigem Erhitzen von Paranitrometadibrombenzol $C_6H_3 . Br[1]Br[3]NO_2[4]$ (Schmelzp. 61·6°) mit alkoholischem Ammoniak auf 155 bis 160°. Es krystallisirt aus Alkohol in groſsen

(1) Jahresber. f. 1872, 684. — (2) Jahresber. f. 1871, 710. — (3) Jahresber. f. 1867, 618.

durchsichtigen rothgelben Nadeln, die einen schwach blauen Reflex zeigen. Es schmilzt bei 151·4°, läfst sich theilweise in kleinen Blättchen sublimiren und besitzt einen schwachen angenehmen Geruch. In Wasser, auch kochendem, ist es sehr wenig löslich, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, viel weniger in kaltem, schwer in Säuren. Aus der Lösung in Salpetersäure von 1·38 spec. Gew., welche nur einige Stunden gestanden hat, fällt Wasser unveränderte Substanz aus, aber bei längerem Stehen der Lösung erleidet es eine Veränderung und man erhält dann mittelst Kalilauge ein Phenol, das in fast farblosen, bei 81·4° schmelzenden Blättchen krystallisirt und von dem S. 340 beschriebenen Dinitrometabromphenol verschieden ist. Wird in die Lösung in Salpetersäure sogleich nach Zufügung von fein gepulvertem Bromorthonitranilin salpetrige Säure eingeleitet, so löst sich alles auf und erhält man durch Versetzen der verdünnten filtrirten Lösung mit in Bromkalium gelöstem Brom einen intensiv gelben Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen bei Zersetzung mit absolutem Alkohol dasselbe Nitrometadibrombenzol liefert, das zur Darstellung des Bromorthonitranilins gedient hat; es beweist diefs, dafs bei Einwirkung von Ammoniak bei 160° eine Umlagerung nicht stattfindet. Bei Reduction des Bromorthonitranilins mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Productes mit Natriumamalgam entsteht das Orthodiamidobenzol von Griefs. Bei Behandlung mit Aethylnitrit liefert es Paranitrobrombenzol (Schmelzp. 125·5°). Es ist identisch mit dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf Nitrometanitrobrombenzol (S. 332). — Das *Tribromorthonitranilin* $C_6H . NH_2[1]NO_2[2]Br[4]Br[5]Br[6]$ erhält man beim Einleiten von mit Bromdampf gesättigter Luft in Salzsäure, in welcher Allometabromorthonitranilin $C_6H_3NH_2[1]NO_2[2]Br[5]$ (Schmelzp. 151·4°) suspendirt ist (1). Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen citronengelben Nadeln, schmilzt bei 161·4° und liefert bei Behandlung mit Aethylnitrit das bei 111·9° schmel-

(1) Dieses Tribromorthonitranilin kann nicht durch Einwirkung von Brom auf Orthonitranilin erhalten werden, da in diesem Falle nur 2 Atome Wasserstoff gegen Brom ausgetauscht werden.

zende Nitro-1, 2, 3-Tribrombenzol. — *Orthobromparanitranilin* $C_6H_3NH_2[1]Br[2]NO_2[4]$ entsteht bei mehrtägigem Erhitzen des Paranitroorthodibrombenzols (Schmelzp. 58·6°) mit einem großen Ueberschuß von concentrirtestem alkoholischem Ammoniak auf 180 bis 190°. Durch theilweises Abdestilliren des Alkohols, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder besser aus sehr verdünntem Alkohol erhält man es rein in sehr feinen canariengelben Nadeln vom Schmelzp. 104·5°. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Mit Salzsäure giebt es ein charakteristisches, gut krystallisirendes weißes Salz, das in Salzsäure wenig löslich ist und durch Wasser zersetzt wird. Mit Salpetersäure giebt es eine farblose Lösung, die bei Behandlung mit salpetriger Säure und Brom (gelöst in Bromkalium) einen hellgelben krystallinischen Niederschlag des Diazoperbromids giebt, aus dem bei Einwirkung von Alkohol das ursprüngliche Nitroorthodibrombenzol regenerirt wird. Mit Aethylnitrit, das mit etwas Alkohol verdünnt ist, liefert das Orthobromparanitranilin schon bei gewöhnlicher Temperatur das Metanitrobrombenzol vom Schmelzp. 56·4°. Bei Reduction geht das Bromparanitranilin in ein Bromphenylendiamin über, das bei Behandlung mit Natriumamalgam in der Wärme langsam in Paradiamidobenzol, das bei Oxydation Chinon giebt, umgewandelt wird. Durch Einleiten von mit Brom gesättigter Luft in die Lösung des Bromparanitranilins in Salzsäure wurde das Dibromparanitranilin vom Schmelzp. 202·5° erhalten. Dasselbe Nitroorthobromanilin wird bei Behandlung von Orthobromacetanilid mit Salpetersäure von 1·54 spec. Gew. und Verseifen des Productes mit Kalilauge gebildet. — *Bromorthoparadinitranilin* $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]NO_2[4]Br[6]$. In Wasser suspendirtes, sehr fein gepulvertes, gewöhnliches Dinitranilin (1 Mol.) nimmt leicht Brom (1 Mol.) auf, wenn dieses in Dampfform mittelst Luft in die Mischung eingeleitet wird, wobei es in ein kaum krystallinisches voluminöses citronengelbes Pulver übergeht. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen, Ausziehen mit wenig kochendem Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig erhält man das gebildete Bromdinitranilin in kleinen leichten

gelben Nadeln, die bei 144° schmelzen und in Berührung mit der Mutterlauge nach einiger Zeit sich in kleine gelbbraune Tafeln oder Prismen, welche denselben Schmelzpunkt besitzen, umwandeln. Durch Aethylnitrit wird es nicht verändert, aber durch Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in das Bromdinitrophenol von Laurent (Schmelzp. 118·2°) übergeführt (S. 337).

Chlornitraniline. Das *Allometachlororthonitranilin* $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Cl[5]$ erhält man durch 8 bis 12-stündiges Erhitzen von Paranitrometadichlorbenzol vom Schmelzp. 32·2° (S. 322) mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, theilweises Abdestilliren des Alkohols, Fällen mit Wasser, Waschen des zerriebenen Niederschlages mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol. Es bildet lange, sehr dünne, mehrere Millimeter breite gelbe Blätter, schmilzt bei 123·2° und beginnt schon bei 112° in Blättchen zu sublimiren. Es löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure und giebt damit farblose Lösungen, woraus es durch Wasser unverändert wieder gefällt wird. In Alkohol ist es viel löslicher als die entsprechende Bromverbindung. Durch Aethylnitrit wird es augenblicklich zersetzt, wobei Parachlornitrobenzol (Schmelzp. 83·3°) entsteht. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es ein Monochlororthophenylendiamin, das bei lang fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam Orthophenylendiamin liefert. — Das *Parachlororthonitranilin* $C_6H_3 . NH_2[1]NO_2[2]Cl[4]$ wurde dargestellt durch 12stündiges Erhitzen von Nitroparadichlorbenzol (Schmelzp. 54·6°) mit alkoholischem Ammoniak auf 165°, Abdestilliren des meisten Alkohols, Fällen und Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser. Es bildet grofse, etwas platte, tief orangeroth gefärbte Nadeln. Bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man es in concentrisch gruppirten, viel dunkleren, fast ziegelroth gefärbten Nadeln. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Es verflüchtigt sich schon etwas bei gewöhnlicher Temperatur, besitzt einen schwachen charakteristischen Geruch und schmilzt bei 116·4°. Bei Einwirkung von Aethylnitrit liefert es Metachlornitrobenzol vom Schmelzp. 48°, bei

Reduction und lang fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam Orthophenylendiamin. — Wird dieses Chlornitranilin als feines Pulver in einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure von mittlerer Concentration suspendirt und darauf Bromdampf mittelst Luft bis zur Sättigung eingeleitet, so vergröfsert sich das Volum des Niederschlages sehr und man erhält ein mikrokrystallinisches chromgelbes Product, das aus *Chlorbromorthonitranilin* $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]Cl[4]Br[6]$ besteht. Dieses bildet nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende durchsichtige lange, hellpomeranzengelb gefärbte Nadeln, die sehr den Krystallen des Kaliumpikrates gleichen, mit denen sie auch den Trichroïsmus gemein haben. Es schmilzt bei 106·4° und läfst sich sublimiren. Bei Behandlung mit Aethylnitrit liefert es das symmetrische Nitrochlorbrombenzol (S. 327). — *Dichlornitranilin* $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]Cl[3]Cl[6]$ oder $C_6H_2 . NH_2[1]Cl[3]NO_2[4]Cl[6]$ bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen von β-Dinitroparadichlorbenzol vom Schmelzp. 101·3° (S. 325) mit alkoholischem Ammoniak auf 150 bis 160° nach der Gleichung :



$$C_6H_2Cl_2(NO_2)_2 + 2\,NH_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2)(NH_2) + N_2 + 2\,H_2O.$$

Durch Concentriren des Röhreninhaltes, Fällen mit Wasser, Waschen mit Wasser und Destillation mit Wasserdämpfen erhält man es in gelben, bei 66·4° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht sublimiren lassen. Daraus wurde durch Behandlung mit Aethylnitrit Nitroparadichlorbenzol (Schmelzp. 54·6°) und hieraus durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Parachlororthonitranilin (Schmelzp. 116·4°) dargestellt, welch' letzteres mit Aethylnitrit Metachlornitrobenzol (Schmelzp. 48°) lieferte. — Das *Chlordinitranilin* $C_6H_2 . NH_2[1]NO_2[2]Cl[4]NO_2[6]$ erhält man aus dem α-Dinitrodichlorbenzol (Schmelzp. 104·9°). Wird dieses mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so löst es sich allmählich auf und aus der gelb gewordenen Lösung scheidet es sich nach einiger Zeit in Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, worin es mäfsig löslich ist, erhält man es je nach der Concentration der Lösung in mehr oder weniger flachen, heller oder dunkler orangegelb gefärbten Nadeln. Die Krystalle sind sehr glänzend, schmelzen bei 144·7° und beginnen bei die-

ser Temperatur in irisirenden Blättchen zu sublimiren. Dieses Chlordinitranilin entsteht auch bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in der Kälte auf den Methyläther des Dinitrochlorphenols von Dubois (S. 339) und bei Einwirkung von Chlor auf das S. 345 beschriebene β-Dinitranilin. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht es rasch unter Ammoniakentwickelung in das Dubois'sche Dinitrochlorphenol über.

Jodnitranilin. Ein *Nitrojodanilin,* welchem sehr wahrscheinlich die Formel $C_6H_3 . NH_2[1]J[3]NO_2[6]$ zukommt, entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von Nitrometadijodbenzol (Schmelzp. 168·4°) mit alkoholischem Ammoniak auf 170°. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, welch' letztere Operation durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt werden mufs, da es in unter gewöhnlichem Druck siedendem Alkohol sehr wenig löslich ist. Es bildet grofse lanzettförmige stahlblaue Blätter, die bei genügender Dünne das Licht mit gelber Farbe durchlassen. Es schmilzt noch nicht bei 220° und wird durch Aethylnitrit nicht angegriffen.

Phenylendiamine : Bromnitrometaphenylendiamin $C_6H_2 . NH_2 . [1]NO_2[2]NH_2[3]Br[5]$ entsteht aus dem Nitro-1, 3, 5-tribrombenzol vom Schmelzp. 125·1° bei mehrtägigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170 bis 180°. Wenn der Röhreninhalt beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzt, verdampft man zur Trockne, wäscht mit Wasser und krystallisirt zur Entfernung eines anderen heller gefärbten Körpers zweimal aus heifsem Wasser um, wobei man die Mutterlauge abgiefst, so lange sie noch lauwarm ist. Das Bromnitrophenylendiamin bildet goldglänzende orangerothe Nadeln, schmilzt noch nicht bei 150° und erweicht bei ungefähr 163°, wobei es sich zersetzt. Beim Erwärmen mit Aethylnitrit liefert es Paranitrobrombenzol vom Schmelzpunkt 125·5°. — *Bromnitroparaphenylendiamin* $C_6H_2 . NH_2[1]Br[2]NH_2[4]NO_2[5]$ entsteht bei 12stündigem Erhitzen des Nitrotribrombenzols $C_6H_2Br[1]Br[2]Br[4]NO_2[5]$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 120°. Es krystallisirt aus Alkohol, in dem es wenig löslich ist, in pyramidenförmigen Nadeln, welche

dem reinen Kaliumpikrat gleichen und mit diesem den Trichoïsmus gemein haben. Es schmilzt noch nicht bei 156° und wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. Bei Behandlung mit Aethylnitrit liefert es Paranitrobrombenzol vom Schmelzp. 125·5°. — *Dinitrobromphenylendiamin* bildet sich, wenn man fein gepulvertes Dinitro-1, 2, 4-tribrombenzol vom Schmelzp. 135·5° (S. 313) mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren sich selbst überläſst. Dieses löst sich allmählich und aus der braungelben Flüssigkeit scheidet sich das Dinitrobromphenylendiamin in sehr hell chamoisfarbenen glänzenden Flittern aus. Es ist in Alkohol, auch in heiſsem, sowie in Aether fast unlöslich. Durch Aethylnitrit wird es nicht verändert. Bei Einwirkung von Kalilauge in der Kälte entsteht unter Ammoniakentwickelung ein dem Kaliumpikrat gleichendes, sehr schwer lösliches Kaliumsalz, das wahrscheinlich $C_6H(NO_2)_2Br(NH_2)(OK)$ ist. Wird dagegen erwärmt, so erhält man unter Ammoniakentwicklung eine blaſs gelbbraune Lösung, die nur in concentrirtem Zustande hell pomeranzengelbe, kugelig gruppirte Nadeln abscheidet, die das Kaliumsalz eines *Dinitrobromdioxybenzols* sind. Letzteres scheidet sich nach Zusatz von Schwefelsäure zu der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes im Laufe einiger Tage in groſsen durchsichtigen chromgelben Tafeln aus. Es löst sich sehr leicht in Aether. Es ist eine starke Säure und giebt zwei Reihen von Salzen, die alle beim Erhitzen heftig explodiren. Das Monokaliumsalz krystallisirt auf Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu der Lösung des Dikaliumsalzes in seideglänzenden langen citronengelben Nadeln aus. Beim Versetzen der kochenden Lösung des Monokaliumsalzes mit Chlorbaryum erhält man das entsprechende Baryumsalz, das sehr feine, kuglich gruppirte canariengelbe Nadeln bildet.

Constitution der Diderivate des Benzols. Ausgehend von der Constitution der 3 Dibrombenzole ordnet Körner die isomeren Diderivate des Benzols in folgender Weise (1) :

(1) Einige Thatsachen wurden zur Vervollständigung [in eckigen Klammern] beigefügt. *A. L.*

	1, 2 Ortho-	1, 3 Meta-	1, 4 Para-
{OH {OH	*Brenzkatechin*	*Resorcin*	*Hydrochinon*
{OH {NO_2	*Nitrophenol, flüchtig.* Gelb, Schmelzp. 45°	*Metanitrophenol* von Fittig erhalten aus Metanitranilin [Schmelzpunkt 95 bis 96°].	*Nitrophenol, nicht flüchtig* Schmelzp. 110 bis 111°.
{OH {NH_2	*Orthoamidophenol* erhalten von Schmitt und Cook durch Reduction von Orthonitrophenol.		*Paramidophenol* giebt bei Oxydation Chinon.
{OCH_3 {NH_2	*Orthoamidoanisol* flüssig; Siedep. 216°; überführbar in Guajacol und Orthojodanisol.		*Paraamidoanisol* von Brunck; identisch mit dem Anisidin von Cahours; Schmelzpunkt 54°.
{OCH_3 {NO_2	*Orthonitranisol* gelb; Schmelzpunkt 9°; Siedepunkt 265°.		*Paranitranisol* weiſs; Schmelzp. 48°; Siedep. 258 bis 260°.
{NO_2 {NO_2	*Orthodinitrobenzol* Schmelzpunkt 117·9°.	*Metadinitrobenzol* Schmelzpunkt 89·9°.	*Paradinitrobenzol* Schmelzpunkt 172°.
{NH_2 {NH_2	*Orthodiamidobenzol* von Grieſs; aus Orthodinitrobenzol; Schmelzpunkt 99°.	*Metadiamidobenzol* aus gewöhnlichem Dinitrobenzol; Schmelzp. 63°.	*Paradiamidobenzol* aus Paradinitrobenzol; Schmelzpunkt 140°; giebt bei Oxydation Chinon.
{NH_2 {NO_2	*Orthonitranilin* aus Orthodinitrobenzol, Orthonitranisol, Orthonitrobrom- und Orthonitrojodbenzol; Nebenproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Anilide; Schmelzpunkt 71·5°.	*Metanitranilin* aus gewöhnlichem Dinitrobenzol; Schmelzp. 109·9°.	*Paranitranilin* von Arppe; Hauptproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Anilide; aus Paradinitrobenzol durch Reduct.; Schmelzpunkt 145·9°.

	Ortho-	Meta-	Para
$\begin{cases} NH_2 \\ Cl \end{cases}$	***Orthochloranilin*** durch Reduction von Ortho- (γ)Nitrochlorbenzol; flüssig; [Siedepunkt 207°].	***Metachloranilin*** aus Metanitranilin; flüssig; [Siedep. 230°].	***Parachloranilin*** oktaëdrisch; aus Paranitranilin aus Acetanilid; durch Reduction von Paranitrochlorbenzol. [Schmelzp. 70 bis 71°; Siedepunkt 230 bis 231°].
$\begin{cases} NH_2 \\ Br \end{cases}$	***Orthobromanilin*** aus Orthonitranilin; aus Ortho-(γ)nitrobrombenzol von Hübner und Alsberg; Schmelzp. über 30°.	***Metabromanilin*** aus Metanitranilin; krystallisirt bei 0°.	***Parabromanilin*** oktaëdrisch; aus Brom und Aniliden; aus Paranitrobrombenzol; aus Paranitranilin. Schmelzpunkt 66·4°.
$\begin{cases} NH_2 \\ J \end{cases}$	***Orthojodanilin*** (vgl. S. 318).	***Metajodanilin*** aus Metanitranilin; Schmelzp. 25°.	***Parajodanilin*** aus Anilin und Jod; durch Reduction von Paranitrojodbenzol (vom Schmelzpunkt 171·5°); Schmelzp. 60°.
$\begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$	[***Orthochlorphenol***] [Nebenproduct der Einwirkung von Chlor auf Phenol (Faust und Saame); aus Orthoamidophenol; aus Orthochloranilin (Beilstein und Kurbatow); Schmelzp. 7°; Siedep. 176 bis 177°].	[***Metachlorphenol***] [aus Metachloranilin (Beilstein und Kurbatow) Siedep. 214°].	***Parachlorphenol*** aus Parachloranilin; Hauptproduct der Einwirkung von Chlor auf Phenol; Schmelzp. 41°; Siedep. 218°.
$\begin{cases} OH \\ Br \end{cases}$	***Orthobromphenol*** aus Orthobromanilin; aus Orthoamidophenol; Nebenproduct der Einwirkung von Brom auf Phenol; flüssig; [Siedep. 194 bis 195° (Fittig und Mager)].	***Metabromphenol*** aus Metabromanilin; unter gewissen Bedingungen als Nebenproduct der Einwirkung von Brom auf Phenol (S. 336); [Schmelzp. 32 bis 33°; Siedep. 236 bis 236·5°. (Fittig und Mager)].	***Parabromphenol*** aus Parabromanilin; Product der Einwirkung von Brom auf Phenol; Schmelzp. 66·4°.
$\begin{cases} OH \\ J \end{cases}$	***Orthojodphenol*** aus Orthoamidophenol; aus Jodparanitrophenol bei Elimination der Nitrogruppe; Nebenpro-	***Metajodphenol*** aus Metajodanilin; bei Einwirkung von Jod und HgO auf Phenol; Krystallisirt in Nadeln.	***Parajodphenol*** aus Parajodanilin; aus Paraamidophenol; Product der Einwirkung von Jod u. s. w. auf

	Ortho-	Meta-	Para-
OH, J	*Orthojodphenol* …duct der Einwirkung von Jod und HJO_3 auf Phenol; flüssig. Giebt in der Kalischmelze Brenzcatechin.	*Metajodphenol* Giebt beim Schmelzen mit KHO Resorcin.	*Parajodphenol* Phenol; bildet flache Nadeln. Giebt in der Kalischmelze Hydrochinon.
J, J	*Orthodijodbenzol* Fest; siedet etwas höher als die Isomeren.	*Metadijodbenzol* Schmelzp. 40·5°, Siedepunkt 285°.	*Paradijodbenzol* Schmelzp. 129·4°.
J, Br	*Orthobromjodbenzol* aus Orthobromanilin; Siedep. 257·4°.	*Metabromjodbenzol* aus Metabromanilin; Siedep. 252·0°.	*Parabromjodbenzol* aus Parabromanilin; Schmelzp. 91·9°; Siedepunkt 251·5°.
Br, Br	*Orthodibrombenzol* aus Orthobromanilin; Nebenproduct der Einwirkung von Brom auf Benzol. Schmelzp. 1°; Siedep. 223·8°.	*Metadibrombenzol* aus Metabromanilin; aus gewöhnlichem Dibromanilin; flüssig; Siedep. 219·4°.	*Paradibrombenzol* aus Parabromanilin; aus Parabromphenol; Hauptproduct der Einwirkung von Brom auf Benzol; Schmelzp, 89·3°; Siedepunkt 218·7°.
J, Cl	*Orthochlorjodbenzol* flüssig; siedet über 233°.		*Parachlorjodbenzol* fest; Siedep. 227·6°.
Cl, Cl	[*Orthodichlorbenzol*] [Nebenproduct der Einwirkung von Cl auf Benzol; aus Orthochlorphenol (Beilstein und Kurbatow; flüssig; Siedep. 179°].	*Metadichlorbenzol* aus Metachloranilin; aus gewöhnlichem Dichloranilin; flüssig; Siedepunkt 172·1°.	*Paradichlorbenzol* aus Paranitranilin; Hauptproduct der Einwirkung von Cl auf Benzol; Schmelzp. 56·4°; Siedep. 173°.
Cl, Br			*Parachlorbrombenzol* aus Parachlor- und Parabromanilin; Schmelzpunkt 67·4°; Siedepunkt 196·3°.
Cl, NO_2	*Orthochlornitrobenzol* Nebenproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorbenzol; [aus Paranitrometachloranilin bei Elimination der Amidogruppe; Schmelzpunkt 32·5°. Beilstein und Kurbatow)].	*Metachlornitrobenzol* aus Metanitranilin; Schmelzp. 48°. — [Bei Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Nitrobenzol; Schmelzp. 44·4° (Laubenheimer)].	*Parachlornitrobenzol* aus Paranitranilin; Hauptproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Chlorbenzol. Schmelzpunkt 83°.

	Ortho-	Meta-	Para-
$\begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases}$	*Orthobromnitrobenzol* aus Orthonitranilin; Nebenproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Brombenzol. Schmelzpunkt 43·1°.	*Metabromnitrobenzol* aus Metanitranilin; Schmelzp. 56·4°.	*Parabromnitrobenzol* aus Paranitranilin: Hauptproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Brombenzol; Schmelzp. 125·5°.
$\begin{cases} J \\ NO_2 \end{cases}$	*Orthojodnitrobenzol* aus Orthonitranilin; Nebenproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Jodbenzol; Schmelzp. 49·4°.	*Metajodnitrobenzol* aus Metanitranilin; Schmelzp. 36°.	*Parajodnitrobenzol* aus Paranitranilin; Hauptproduct der Einwirkung von HNO_3 auf Jodbenzol; Schmelzp. 171·4°.
$\begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$		*Benzoldisulfosäure*	
$\begin{cases} SO_3H \\ Br \end{cases}$		*Brombenzolsulfosäure* aus Brombenzol.	
$\begin{cases} SO_3H \\ Cl \end{cases}$		*Chlorbenzolsulfosäure* aus Chlorbenzol.	
$\begin{cases} SO_3H \\ J \end{cases}$	*Orthojodbenzolsulfosäure ?* aus der Nitrobenzolsulfosäure von Schmitt; giebt schwierig und in kleiner Menge Resorcin beim Schmelzen mit KHO.	*Metajodbenzolsulfosäure* aus Jodbenzol und H_2SO_4 (Körner und Paternò). Giebt leicht und fast quantitativ Resorcin.	
$\begin{cases} SO_3H \\ NO_2 \end{cases}$	*Nitrobenzolsulfosäure* aus Nitrobenzol (Schmitt); ist wahrscheinlich ein Derivat dieser Reihe, sicher wenigstens kein Metaderivat.		
$\begin{cases} SO_3H \\ NH_2 \end{cases}$	*Amidobenzolsulfosäure* aus der vorhergenannten Nitrobenzolsulfosäure.		*Sulfanilsäure* gehört wahrscheinlich in diese Reihe.
$\begin{cases} SO_3H \\ OH \end{cases}$	*Phenolorthosulfosäure* giebt quantitativ Brenzcatechin.		*Phenolparasulfosäure* von Kekulé?

	Ortho-	Meta-	Para-
$\begin{cases}CH_3\\Br\end{cases}$	***Orthobromtoluol*** aus Orthotoluidin. Siedepunk 182°.	***Metabromtoluol*** aus gebromtem Paratoluidin; aus gebromtem Orthotoluidin. Giebt bei Oxydation gewöhnliche Brombenzoësäure. Siedep. 184·3°.	***Parabromtoluol*** krystallisirt; aus gewöhnlichem Toluidin; Hauptproduct der Einwirkung von Brom auf Toluol. Giebt bei Oxydation Parabrombenzoësäure. Siedep. 184·6°.
$\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$	***Methylsalicylsäure***	***Methyloxybenzoësäure***	***Anissäure***
$\begin{cases}OCH_3\\CH_2.OH\end{cases}$	***Methylsalicylalkohol*** Siedep. 247·5°.		***Anisalkohol*** Schmelzp. 25°; Siedep. 258·8°.
$\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases}$	***Anthranilsäure***	***Amidobenzoësäure***	***Amidodracylsäure***

Bezüglich der Sulfosäuren giebt H. E. Armstrong in Seinem Referat über die Untersuchung Körner's in Chem. Soc. J. [2] **29**, 236 eine von der Körner'schen Tabelle abweichende und durch inzwischen veröffentlichte Untersuchungen vervollständigte Zusammenstellung, welche zur Ergänzung hier angeführt werden möge:

	Ortho-	Meta-	Para-
$\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$		***Benzolmetadisulfosäure*** Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzolschwefelsäure bei niederer Temperatur; giebt Resorcin und Isophtalsäure.	***Benzolparadisulfosäure*** Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzolschwefelsäure bei niederer Temperatur; Hauptproduct bei höherer Temperatur (Barth und Senhofer); giebt Resorcin und Terephtalsäure.
$\begin{cases}SO_3H\\NO_2\end{cases}$	***Orthonitrobenzolsulfosäure*** Limpricht's γ-Nitrobenzolsulfosäure (Ann.	***Metanitrobenzolsulfosäure*** Limpricht's α-Nitrobenzolsulfosäure.	***Paranitrobenzolsulfosäure*** Limpricht's β-Nitrobenzolsulfosäure. Ne-

	Ortho-	Meta-	Para-
SO_3H NO_2	*Orthonitrobenzolsulfosäure* Chem. 177, 60). Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol und von HNO_3 auf Benzolsulfosäure.	*Metanitrobenzolsulfosäure* Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol und von HNO_3 auf Benzolschwefelsäure.	*Paranitrobenzolsulfosäure* benproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol und von HNO_3 auf Benzolschwefelsäure.
SO_3H NH_2	*Orthoamidobenzolsulfosäure* Limpricht's γ-Amidobenzolsulfosäure.	*Metaamidobenzolsulfosäure* Limpricht's α-Amidobenzolsulfosäure.	*Paraamidobenzolsulfosäure* Sulfanilsäure; Limpricht's β-Amidobenzolsulfosäure.
SO_3H Br	*Orthobrombenzolsulfosäure* aus Orthoamidobenzolsulfosäure.	*Metabrombenzolsulfosäure* aus Metaamidobenzolsulfosäure; Product der Einwirkung von Brom auf Benzolsulfosäure (Nölting).	*Parabrombenzolsulfosäure* aus Sulfanilsäure; aus Brombenzol und H_2SO_4.
SO_3H Cl	*Orthochlorbenzolsulfosäure* aus Orthoamidobenzolsulfosäure (Limpricht).	*Metachlorbenzolsulfosäure* aus Metaamidobenzolsulfosäure (Limpricht, Deutsch. chem. Gesellsch. Ber. 1875, 1065).	*Parachlorbenzolsulfosäure* aus Chlorbenzol und H_2SO_4; aus Sulfanilsäure (Nölting, Deutsch. chem. Ges. Ber. 1875, 1091).
SO_3H J		*Metajodbenzolsulfosäure* aus Metanitrobenzolsulfosäure; liefert in der Kalischmelze schwierig und in kleiner Menge Resorcin.	*Parajodbenzolsulfosäure* aus Jodbenzol und H_2SO_4 (Paternò und Körner); giebt in der Kalischmelze leicht und quantitativ Resorcin.
SO_3H OH	*Phenolorthosulfosäure* Kekulé's Phenolmetasulfosäure; giebt in der Kalischmelze in theoretischer Menge Brenzkatechin.	*Phenolmetasulfosäure* aus Metaamidobenzolsulfosäure (Berndsen, Ann. Chem. 177, 82).	*Phenolparasulfosäure* Hauptproduct der Einwirkung von H_2SO_4 auf Phenol.

Theoretische Betrachtungen. Physikalische Eigenschaften der Benzolderivate. Die Nitrochlor-, Nitrobrom- und Nitrojodderivate gleicher Constitution zeigen in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit. Die correspondirenden Chlor- und Bromderivate scheinen *isomorph* zu sein; Isomorphismus scheint auch, jedoch nicht immer, zwischen diesen und den Jodderivaten vorhanden zu sein. Auch die *Färbung* bietet Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution, insofern Körper von analoger Constitution sich hierin gleichen. Die Intensität der Farbe nimmt vom Chlor- zum Brom- zum Jodderivat zu, wenn die Dicke der Krystalle dieselbe ist. Diefs gilt nicht nur für die unmittelbaren Derivate des Benzols, sondern auch für die des Anilins, Phenols und deren Salze. Besonders haben diejenigen Verbindungen, in denen die Nitrogruppe dem Cl, Br, J, OH, NH_2 u. s. w. gegenüber die Orthostellung [1, 2] einnimmt, eine dunkle Farbe; diefs gilt auch für die Diorthonitroderivate, z. B.: Diorthonitrophenol $C_6H_3 . OH[1]NO_2[2]NO_2[6]$. Dagegen sind diejenigen Triderivate, wie zum Beisp. Diorthochlornitrobenzol $C_6H_3 . NO_2[1]Cl[2]Cl[6]$, in denen 1 Nitrogruppe zu 2 Atomen Cl, Br, J u. s. w. die Orthostellung einnimmt, farblos. Von den Nitrodibrombenzolen hat das Nitrometadibrombenzol $C_6H_3Br[1]Br[3]NO_2[4]$ die dunkelste Farbe, welche an Intensität die des sicilianischen Schwefels erreicht, darauf folgt das Nitroparadibrombenzol, dann wahrscheinlich das noch nicht ganz rein erhaltene Nitroorthodibrombenzol $C_6H_3Br[1]Br[2]NO_2[3]$, während die übrigen Nitrodibrombenzole fast oder vollkommen farblos sind. Bezüglich des *Geruches* und der *Löslichkeit* der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodderivate zeigt sich ausgesprochene Analogie, so zwar dafs beide zunehmen vom Jod- zum Brom- zum Chlorderivat. In Bezug auf den *Siedepunkt* zeigt sich in vielen Fällen, dafs die Siedepunkte der entsprechenden Para- und Metaverbindung nur wenig von einander differiren, dafs dagegen der Siedepunkt der Orthoverbindung beträchtlich höher oder niedriger als der der 1,4 und 1,3 Verbindung liegt. In Betreff

des *Schmelzpunktes* lassen sich durchgreifende Regelmäfsigkeiten nicht erkennen; es besitzen in manchen Fällen die Chlorverbindungen einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Brom- und Jodderivate. Bezüglich der *Reactionsfähigkeit der Halogenatome* in halogensubstituirten Benzolderivaten zeigt sich, dafs in correspondirenden Derivaten das Chlor durch andere Atomgruppen leichter (in kürzerer Zeit und bei niederer Temperatur) ersetzt wird als Brom, und dieses wieder leichter als Jod (vgl. S. 322).

Substitutionsregelmäfsigkeiten bei Bildung von Diderivaten aus Monoderivaten (1). I. Wenn Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure auf Chlor-, Brom- oder Jodbenzol, auf Anilin, Phenol oder Toluol einwirkt, so bildet sich immer als Hauptproduct ein 1,4 Derivat, als Nebenproduct ein 1,2 Derivat, und zwar um so mehr, je heftiger die Reaction ist (bei Phenol und Toluol gleichzeitig auch in variabler Menge ein 1,3 Derivat). — II. Ist im Benzol schon eine saure Gruppe : CO_2H, NO_2, SO_3H vorhanden, so resultirt bei Einwirkung derselben Agentien (wenn nicht Zerstörung oder Austreibung der schon vorhandenen Gruppe eintritt) als Hauptproduct ein 1,3 Derivat, daneben ein 1,2 Derivat, manchmal auch ein 1,4 Derivat. — III. Wenn auf die obengenannten Körper : Chlorbenzol u. s. w. Schwefelsäure einwirkt, erhält man als Hauptproduct eine 1,4 Verbindung (2) mit oft minimalen Mengen einer 1,2 Verbindung. — IV. Bei directem Eintritt von Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe bis zur Sättigung in Derivate des Phenols und des Anilins werden die Wasserstoffatome 2 und 6 (OH und NH_2 bei 1 angenommen), sowie 4 substituirt, so dafs das Endproduct ein Triderivat des Phenols und Anilins ist, wenn nicht Derivate dieser Körper angewandt wurden, in denen bereits die Plätze 3 und 5 besetzt waren. — V. Führt man in ein Toluidin Chlor, Brom,

(1) Auch H. Hübner (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 873) hat hierüber Betrachtungen angestellt. — (2) Im Original steht 1, 3 Verbindung; vgl. S. 359 und S. 364.

Jod oder die Nitrogruppe bis zur Sättigung ein, so ist es die Amidogruppe (an Stelle 1) und nicht die Methylgruppe, die den eintretenden Substituenten die Plätze anweist, und zwar die Plätze 2, 6 und 4, wenn nicht an einem dieser Plätze die Methylgruppe schon vorhanden ist. — Der orientirende Einfluſs eines schon vorhandenen Substituenten auf einen neu hinzutretenden ist ersichtlich aus folgender Tabelle, in welcher die Hauptproducte durch groſse Zahlen angezeigt sind :

Die Stelle 1 einnehmender Substituent	Reihe, zu der das Diderivat gehört, welches entsteht bei Eintritt von:					
	Cl	Br	J	NO_2	SO_3H nach Körner	SO_3H nach Armstrong [1])
Cl	**1, 4** 1, 2	**1, 4** 1, 2	**1, 4**	**1, 4** 1, 2	**1, 3**	**1, 4**
Br	Verdrängt das Brom	**1, 4** 1, 2	?	**1, 4** 1, 2	**1, 3**	**1, 4**
J	Verdrängt das Jod	Verdrängt das Jod	**1, 4** [2])	**1, 4** 1, 2	**1, 3**	**1, 4**
OH	**1, 4** 1, 2	**1, 4** 1, 2 1, 3	**1, 4** 1, 2 1, 3	**1, 4** 1, 2 [3])	**1, 4** oder **1, 3**? 1, 2	**1, 4** 1, 2
NH_2	**1, 4**	**1, 4**	**1, 4**	**1, 4** 1, 2	**1, 4**?	**1, 4**
CH_3	**1, 4**	**1, 4** 1, 2 1, 3	?	**1, 4** 1, 2	**1, 4** 1, 2	**1, 4** 1, 2
NO_2	**1, 3** [4])	Verdrängt die Nitrogruppe	Verdrängt die Nitrogruppe	**1, 3** 1, 2 1, 4	**1, 3**?	**1, 3** 1, 2 1, 4
CO_2H	**1, 3**	**1, 3**	**1, 3**	**1, 3** 1, 2 1, 4	**1, 3**	**1, 3** 1, 4
SO_3H nach Körner	?	?	?	?	**1, 3**	
SO_3H nach Armstrong [1])	?	**1, 3**	?	**1, 3** 1, 2 1, 4		**1, 3** 1, 4

[1]) Vgl. S. 359. — [2]) Körner schreibt 1, 3; Körner hat jedoch früher gezeigt, daß das direct erhaltene Dijodbenzol in die Reihe des Hydrochinons gehört (Jahresber. f. 1866, 578). — [3]) Wenn die Einwirkung in der Kälte erfolgt, ist das 1, 4 Nitrophenol das Hauptproduct, bei Einwirkung in der Wärme überwiegt das 1, 2 Nitrophenol. — [4]) Vgl. Jahresber. f. 1874, 372.

Ein relatives Maaſs für die Stärke des orientirenden Einflusses erhält man, indem man die in einem bestimmten Falle entstehenden Quantitäten der Derivate 1,2, 1,3 und 1,4 feststellt und mit denen vergleicht, welche entstehen müſsten, wenn ein solcher Einfluſs *nicht* vorhanden wäre. In letzterem Falle würden beim Uebergang eines Monoderivates in ein Diderivat aus 5 Mol. des ersteren 2 Mol. des Derivates 1,2 (= 1,6), 2 Mol. des Derivates 1,3 (= 1,5) und 1 Mol. des 1,4 Derivates entstehen; es müſste das Product aus 40 Proc. Orthoderivat, 40 Proc. Metaderivat und 20 Proc. Paraderivat bestehen. Nun erhielt Körner z. B. aus Monobrombenzol durch Behandlung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·54, welche bei einer bestimmten Temperatur und in bestimmter Menge einwirkte, ein aus circa 33 Proc. 1,2 Derivat u. 67 Proc. 1,4 Derivat bestehendes Gemisch und folgt daraus, daſs in diesem Falle die Einwirkung, die das Bromatom ausübt, um die Nitrogruppe auf den Platz 4 zu zwingen, viermal gröſser ist als jene, die um ein 1,2 Derivat zu bilden nothwendig ist, während dasselbe Bromatom verhindert, daſs ein 1,3 Derivat entsteht. — Bezüglich des *lockernden Einflusses, den die Nitrogruppe auf die Halogene* (OH, OCH_3 u. s. w.) *ausübt*, zeigt sich, daſs dieser nur vorhanden ist, wenn die Nitrogruppe dem anderen Substituenten gegenüber in den Stellungen 1,2 (= 1,6) und 1,4 sich befindet, daſs jedoch dieser Einfluſs auf jene Substituenten, die zur Nitrogruppe in der Stellung 1,3 (= 1,5) stehen, sich nicht erstreckt. Kekulé's Schema giebt hierüber keinen Aufschluſs, wohl aber das schon 1869 von Körner (1) angegebene. In diesem sind die 12 Atome des Benzols in 4 parallelen Ebenen arrangirt derart, daſs in den beiden äuſseren Ebenen je 3 Wasserstoffatome (1, 3, 5 und 2, 4, 6), in den beiden inneren je 3 Kohlenstoffatome liegen, und es sind die Bindungen ganz in der Weise hergestellt, wie in dem von Claus gegebenen Sechseckschema, in welch letzterem jedes Kohlenstoffatom mit den beiden benachbarten und dem diamentral gegen-

(1) Giorn. di scienze nat. ed econ. 5, 241. Palermo 1869.

überliegenden verknüpft ist, also das Kohlenstoffatom 1 mit dem Kohlenstoffatom 3 nicht direct verbunden ist.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) haben die Versuche von Laubenheimer (2) über die Bildung von *Metachlornitrobenzol* beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Nitrobenzol wiederholt und bestätigt gefunden. Beilstein und Kurbatow empfehlen jedoch an Stelle des Jods Antimonchlorür anzuwenden, da in diesem Falle die Chlorirung rascher erfolgt und eine bessere Ausbeute erzielt werde. Man versetzt 200 g Nitrobenzol mit 20 g $SbCl_3$, leitet unter Erwärmen Chlor ein, bis das Gewicht um 62 g zugenommen hat, und behandelt darauf successive mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser. Das bei nachheriger fractionirter Destillation unter 230° Siedende wird von Neuem mit Chlor behandelt. Die aus Fraction 230 bis 245° beim Abkühlen und Einlegen eines Krystalles von Metachlornitrobenzol sich abscheidenden Krystalle werden abgesaugt und einigemal aus Alkohol umkrystallisirt; es hängt ihnen dann noch etwas *Tetrachlorbenzol* an. Die höher siedenden Antheile des gechlorten Nitrobenzols enthalten noch *Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ vom Schmelzp. 55° und *Hexachlorbenzol*.

Nach A. Laubenheimer (3) entsteht beim Chloriren von mit Jod versetztem reinem Nitrobenzol (2) kein *Hexachlorbenzol* und genügt zur Reinigung des gebildeten *Metachlornitrobenzols* mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Aus dem von dem rohen Chlornitrobenzol abgesaugten flüssigen Theil läßt sich durch fractionirte Destillation und Abkühlen der Fractionen noch viel Metachlornitrobenzol gewinnen. Letzteres krystallisirt beim Erkalten der warmen alkoholischen Lösung in schwach gelblich gefärbten abgeplatteten Prismen, welche nach Messungen von C. Bodewig dem rhombischen System angehören. Axenverhältniſs: a : b : c (Hauptaxe) = 0·5608 : 1 : 0·4975. Comb.: $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty$. Das Metachlornitrobenzol riecht stark

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1417. — (2) Jahresber. f. 1874, 372. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1621.

bittermandelartig, sublimirt schon bei niederer Temperatur in sehr langen platten glänzenden biegsamen Nadeln, schmilzt bei 44·2° (corr. 44·4°) und siedet unter einem Druck von 740·7mm bei 227·0° (corr. 235·6°). In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heifsem Alkohol ist es leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Ueber das beim Kochen von Metachlornitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehende *Chlordinitrobenzol* $C_6H_3Cl(NO_2)_2$ wird im nächsten Jahresbericht referirt werden.

O. N. Witt (1) stellte aus dem von Ihm (2) beschriebenen Dichlornitranilin durch Behandlung mit Salpetrigsäureäther und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser das 1, 3, 5 *Dichlornitrobenzol* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ vom Schmelzp. 65° dar. Letzteres wurde schon von Körner (3) erhalten. Es ist identisch mit dem von Witt (4) aus 1, 2, 4, 6 Dichlornitranilin (Schmelzp. 100°) dargestellten Dichlornitrobenzol, dessen Schmelzp. Witt früher zu 47·5° angab. Die Differenz der Schmelzpunkte rührt daher, daſs bei der Darstellung aus dem 1, 2, 4, 6 Dichlornitranilin gleichzeitig stets ganz geringe Mengen eines sehr niedrig schmelzenden Körpers entstehen, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht von dem Hauptproduct trennen läſst. Dagegen erhält man das Dichlornitrobenzol alsbald rein in bei 64 bis 65° schmelzenden groſsen Prismen, wenn man die warm gesättigte Lösung des mit Wasserdämpfen übergetriebenen Rohproductes in Petroleumbenzin stark abkühlt. Dabei bleibt das Nebenproduct in der Mutterlauge; durch Zinn und Salzsäure scheint letzteres nicht verändert zu werden. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das 1, 3, 5 Dichlornitrobenzol das bei 50·5° schmelzende Dichloranilin (2).

F. Krafft (5) hat durch Einwirkung von Bromsäure auf Benzol *Monobrombenzol* erhalten. Ueberschichtet man Schwefelsäure, welche etwa mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 144. — (2) Dieser Bericht: Amine, aromatische. — (3) Dieser Bericht S. 323. — (4) Jahresber. f. 1874, 372. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1044.

ist, mit Benzol und trägt auf 25 bis 30 g des letzteren 50 g gepulvertes broms. Kalium ein, so erwärmt sich das Gemisch beim Umschütteln. Nach einiger Zeit, während welcher man mit Umschütteln fortfährt, aber die Temperatur des Kolbeninhaltes nicht viel über 30° steigen läfst, sinkt das gebildete Monobrombenzol zu Boden, das nur geringe Mengen von Dibrombenzol enthält. 24 g Benzol und 48 g broms. Kalium lieferten 38 g Brombenzol. Wendet man eine nur wenig verdünnte Schwefelsäure an, so erhält man ganz andere Producte. Um den Sauerstoff der Bromsäure möglichst vollständig zu verwerthen, fügt man zweckmäfsig noch Brom hinzu, verwendet dabei etwas weniger Brom und etwas mehr broms. Kalium, als der Gleichung:



$$HBrO_3 + 2\,Br_2 + 5\,C_6H_6 = 5\,C_6H_5Br + 3\,H_2O$$

entspricht, und verfährt genau wie im zuerst beschriebenen Falle. Die glatt verlaufende Reaction ist nach 1 bis 2 Stunden beendigt. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80° Proc. der theoretischen Menge.

Nach R. Fittig und E. Mager (1) bildet das aus Metanitranilin durch Zersetzen des Diazoperbromids mit Alkohol dargestellte (2) *Metabromnitrobenzol* (3) hellgelbe Krystallblätter vom Schmelzp. 56°. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Siedep. 256·5°.

R. Fittig (4) gewann bei der Reduction des *Parabromnitrobenzols* neben dem octaëdrischen Bromanilin eine mit Wasserdämpfen flüchtige, in Prismen krystallisirende Base, deren Bildungsbedingungen Er nicht festzustellen vermochte. Die Base verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, wenn die wässerige Lösung ihres salzsauren Salzes gekocht wird. Sie löst sich schwer in Wasser und wird von Licht nicht alterirt. Das salzsaure Salz bildet durchsichtige, violette Krystalle. Die Analyse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 364. — (2) Zweckmäfsig erhitzt man bei dieser Zersetzung nur bis zur beginnenden Gasentwicklung und läfst die Reaction ohne weitere Wärmezufuhr durch blofses Umschütteln sich beendigen. Man erhält so ein von dunklen Zersetzungsproducten freies Präparat, das nach dem Abpressen und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein ist. — (3) Jahresber. f. 1866, 457. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 15.

der Base und des salzsauren Salzes stimmen besser zur Formel C_6H_7BrClN als C_6H_6BrClN.

P. T. Austen (1) hat einige *nitrirte Dibrombenzolderivate* untersucht. Kocht man das Dibrombenzol von Riese (2) drei Stunden lang mit Salpeter-Schwefelsäure und gieſst das Product in Wasser, so setzt sich ein alsbald krystallinisch erstarrendes Oel ab. Aus der Lösung dieses Körpers in kochendem Eisessig scheiden sich beim Erkalten allmählich weiſse Nadeln von *Dinitrodibrombenzol* aus, welches man durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig in zolllangen weiſsen, stark glänzenden, bei 158° schmelzenden Nadeln erhält. Bei 6stündigem Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhält man einen rothe Krystalle bildenden Körper, der bei Behandlung mit Amylnitrit schon in der Kälte *Bromdinitrobenzol* vom Schmelzp. 87° liefert. Auf dieses wirkt Ammoniak nicht ein. — Aus der Eisessiglösung des nitrirten Dibrombenzols krystallisirt nach Entfernung der bei 158° schmelzenden Nadeln noch ein zweites *Dinitrodibrombenzol* aus, das nach öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig kleine weiſse glänzende Krystalle vom Schmelzp. 120° bildet. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erhält man daraus leicht ein bei 165 bis 170° schmelzendes *Bromdinitranilin*. — In der Eisessiglösung ist noch ein dritter Körper enthalten, der ein rothes Oel bildet. Läſst man ihn mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit in Berührung, so entsteht schon in der Kälte ein Bromdinitranilin. Ein bei 100° dargestelltes Präparat bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol orangerothe Krystallschuppen vom Schmelzp. 165°. In der Kälte reagirt dieser Körper nicht mit Amylnitrit, leicht dagegen bei 100°. — Erhitzt man das *Dinitromonobrombenzol* mit Rhodanammonium und wässerigem Alkohol auf 100°, so entsteht unter reichlicher Kohlensäureentwicklung eine bernsteingelbe Krystalle bildende Substanz, welche wohl ein Analogon des von Clemm (3) aus Rhodan-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1182. — (2) Jahresber. f. 1869, 387. — (3) Jahresber. f. 1870, 523.

ammonium und Pikrylchlorid erhaltenen Körpers ist. Läfst man die Reaction sich bei 160° vollenden, so entsteht unter noch reichlicherer Gasentwicklung eine krystallinische Verbindung $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ von etwas anderen Eigenschaften. Auch mit Kaliumcyanat liefert das Dinitrobrombenzol unter Ammoniakabspaltung einen krystallisirbaren Körper.

V. v. Richter (1) empfiehlt zur Darstellung von *Metadibrombenzol* das von Wurster und Grubenmann (2) beschriebene Verfahren. Fügt man zu salpeters. Diazobrombenzol (aus Metabromanilin) Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur, so fällt das Perbromid als Oel aus, welches später erstarrt. Durch Kochen desselben mit Alkohol erhält man gröfstentheils Dibrombenzol, welches man durch Destillation reinigt. Fügt man aber Bromwasser zu der mit Eis gekühlten Diazoverbindung, so scheidet sich das Perbromid in gelben Flocken aus, die bei weiterem Zusatz von Brom roth und krystallinisch werden. Zersetzt man das so erhaltene Perbromid mit Alkohol, so erhält man fast ausschliefslich festes Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$. Es wird also die Bromdiazoverbindung in ähnlicher Weise durch Bromwasser weiter bromirt, wie Bromanilin; scheidet sich dagegen das Perbromid flüssig aus, so entzieht es sich gröfstentheils der weiteren Bromirung. Dieses Verfahren zur Darstellung des Metadibrombenzols ist viel zweckmäfsiger als die Bereitungsweise mittelst Dibromanilin (3), da bei Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes oder in Eisessig theilweise gelöstes Acetanilid nach der Bildung von Monobromacetanilid in der Kälte die Bromirung nur sehr langsam fortschreitet, beim Erwärmen aber sehr viel Tribromanilin entsteht und die Ausbeute an Dibromanilin nur sehr gering ist. Das *Mononitrodibrombenzol* vom Schmelzp. 82°, welches nach Körner (4) neben dem bei 61·6° schmelzenden beim Nitriren von Metadibrombenzol entsteht, konnte v. Richter nicht erhalten. — Das *symmetrische Tribrom-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1425. — (2) Jahresber. f. 1874, 375. — (3) Jahresber. f. 1871, 446. — (4) Dieser Bericht S. 307.

benzol [1, 3, 5] (1) entsteht sehr leicht und in grofser Menge aus Tribromanilin. Es ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich, destillirt mit Wasserdämpfen über, und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 118·5° schmelzen. Uebergiefst man es mit etwas Eisessig und kocht darauf mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52, so erhält man *Mononitrotribrombenzol* $C_6H_2Br_3(NO_2)$, das auch in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und in fast farblosen Prismen oder flachen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 125° und sublimirt nur schwierig. Beim Kochen dieses Mononitroderivates oder des Tribrombenzols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·54 entsteht das bei 191° schmelzende *Dinitrotribrombenzol* (2). — Das 1, 2, 3, 5 *Tetrabrombenzol* $C_6H_2Br_4$ (3) entsteht aus gewöhnlichem Tribromanilin bei Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Zersetzt man das Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol, so erhält man nur sehr geringe Mengen von Tetrabrombenzol, indem gröfstentheils Tribrombenzol regenerirt wird. Dagegen entsteht es in nahezu theoretischer Menge durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Diazoverbindung (4). Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in langen feinen Nadeln, die nach vielfachem Umkrystallisiren bei 98·5° schmelzen. Bei Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1·50 entsteht reines *Mononitrotetrabrombenzol* $C_6H(NO_2)Br_4$, das in zwei physikalisch isomeren Modificationen existirt; die labile Modification schmilzt bei etwa 60°. Aus absolutem Alkohol oder Benzol krystallisirt es in undeutlich ausgebildeten Prismen, die nach vielfachem Umkrystallisiren bei 96° schmelzen. Bringt man die im Schmelzröhrchen geschmolzene Substanz durch rasches Abkühlen zum Erstarren, so schmilzt sie weit unter 90°, bei raschem Verfahren gegen 60°. Die erstarrte Substanz verwandelt sich in etwa einer Stunde in die bei 96° schmelzende Modification. Besonders rasch erfolgt die Umwandlung, wenn man die Substanz wiederholt bei niedriger

(1) Jahresber. f. 1873, 695 und dieser Bericht S. 321. — (2) Dieser Bericht S. 317. — (3) Jahresber. f. 1874, 377. — (4) Dieser Bericht S. 289.

Temperatur schmilzt und abkühlt; hierbei bleibt die schon gebildete, bei 96° schmelzende Modification ungeschmolzen und ihre Menge vermehrt sich rasch bei jeder Abkühlung. Löst man das Nitrotetrabrombenzol in wenig kochendem absolutem Alkohol, so erstarrt die concentrirte Lösung beim Abkühlen zu feinen Nadeln, die sich beim Stehen, namentlich rasch im Sonnenlicht, in glänzende Blättchen verwandeln, die bei 96° schmelzen. Prefst man die Nadeln zwischen Fliefspapier rasch ab, so schmelzen sie schon unter 90 bis 80° und zeigen die oben angegebene Umwandlung in die bei 96° schmelzende Modification. Sie enthalten stets mehr oder weniger von der stabilen Modification und gelang es nicht, sie in reinem Zustande zu erhalten. — Durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1·54 auf Tetrabrombenzol entsteht *Dinitrotetrabrombenzol* $C_6Br_4(NO_2)_2$, das aus kochendem Alkohol sich als krystallinisches Pulver ausscheidet. Aus Benzol krystallisirt es in gröfseren Prismen. Schmelzp. 227 bis 228°. Beim Kochen von Tetrabrombenzol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·52 entsteht ein Gemenge der Mononitro- und Dinitroverbindung.

Kocht man nach C. L. Jackson (1) Tribrombenzol vom Schmelzp. 118·5° (2) mit rauchender Salpetersäure, bis die heftige Entwicklung der rothen Dämpfe aufhört, und fällt darauf mit Wasser, so erhält man *Nitrotribrombenzol* $C_6H_2(NO_2)Br_3$, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether leicht rein erhalten wird. Es bildet harte gelblichweifse rhombische Zwillingskrystallblättchen, welche bei 124·5° schmelzen und fast geruchlos sind. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heifsem, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Eisessig. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es das nämliche Tribromanilin, welches zur Darstellung des Tribrombenzols vom Schmelzp. 118·5° dient. — Durch längeres Digeriren von Tri-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1172. — (2) Jahresber. f. 1871, 447; f. 1873, 695.

brombenzol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bildet sich *Dinitrotribrombenzol* $C_6H(NO_2)_2Br_3$, das aus Alkohol in glänzenden, bei 187° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es ist in Wasser unlöslich, schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol löslich, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es ist in Eisessig weniger löslich als das Mononitroderivat. Beide Nitroverbindungen sind isomer mit den von Mayer (1) untersuchten Körpern gleicher Zusammensetzung (vgl. S. 316).

Nach F. Wreden (2) entsteht bei Behandlung von *Toluol* mit Jodwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Berthelot (3) nicht ein vollständig gesättigter Kohlenwasserstoff, wie Berthelot behauptet, sondern der Kohlenwasserstoff C_7H_{14}, der bei 94 bis 100° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·772 besitzt. Da auch bei Reduction der Camphersäure statt des gesättigten Kohlenwasserstoffs Hexahydroïsoxylol C_8H_{16} (4) entsteht, so hält Wreden den Uebergang der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte für nicht ausführbar.

B. Aronheim und G. Dietrich (5) haben in mit Molybdänchlorid (6) versetztes wasserfreies *Toluol* unter Erwärmen auf dem Wasserbade Chlor eingeleitet und constatirt, dafs das Chlor hierbei vollkommen in den Benzolkern eintritt und durchaus kein Benzylderivat gebildet wird. Ferner zeigt sich, dafs die Chlorirung sehr regelmäfsig von einer Stufe zur anderen erfolgt. Sehr bald ist nach Aufnahme von 1 Aequivalent Chlor kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden und besteht das Product im Wesentlichen aus *Parachlortoluol*. Siedep. 158 bis 161°. Spec. Gew. = 1·0735 bei 27·2° (17·2°?). Wenn überhaupt, entstehen die beiden anderen Isomeren hierbei nur in sehr geringer Menge. — Das bei weiterer Chlorirung entstehende *Dichlortoluol* siedet nach wiederholtem Fractioniren constant bei 196 bis 198°. Spec. Gew. bei 18·4° = 1·2596, bei

(1) Jahresber. f. 1866, 558. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 769 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1867, 346. — (4) Jahresber. f. 1871, 642. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1401. — (6) Dieser Bericht S. 288.

16° = 1·2518. Es erwies sich als ein Gemenge zweier Isomeren, insofern daraus nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg (1) zwei Dichlorbenzoësäuren erhalten wurden. Beilstein und Kuhlberg erhielten aus dem von Ihnen untersuchten Product durch Einleiten von Chlor in die Dämpfe und Fractioniren ein bei 273° siedendes Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ und daraus durch Erhitzen mit Wasser auf 190 bis 200° die *α-Dichlorbenzoësäure* vom Schmelzp. 201°. Aronheim und Dietrich erhielten jedoch bei gleicher Behandlung eine bei 273 bis 280° siedende Flüssigkeit, aus der sich nur durch lang fortgesetztes Fractioniren eine bei 273° siedende Portion abscheiden liefs. Spec. Gew. = 1·5829 bei 16°. Der bei ca. 280° siedende Theil lieferte beim Erhitzen mit Wasser neben etwas der von Beilstein und Kuhlberg beschriebenen Säure eine neue, bei etwa 122° schmelzende *β-Dichlorbenzoësäure*, deren Baryumsalz sich in kugeligen Aggregaten aus der Lösung ausscheidet. Die bei 201° schmelzende Säure hat nach ihrer doppelten Entstehungsweise aus Parachlortoluol und Metachlorbenzoësäure die Stellung 1, 3, 4 (CO_2H bei 1); demnach mufs die bei ca. 122° schmelzende 1, 2, 4 sein. — Neben dem bei 73° schmelzenden *Trichlortoluol* erhielten Aronheim und Dietrich noch eine bei 237° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung eines Trichlortoluols besafs (2).

E. A. Grete (3) untersuchte die *Nitroderivate des Metabromtoluols*. Letzteres wurde aus ganz reinem Paracettoluidin vom Schmelzp. 146° dargestellt (4). Dieses gab bei Behandlung mit 2 At. Brom in Eisessiglösung ein sofort nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 117·5° schmelzendes Metabromparacettoluidin (5). Das daraus mit Aetznatron abgeschiedene

(1) Jahresber. f. 1868, 868; f. 1869, 553. — (2) Jahresber. f. 1866, 594. — (3) Ann. Chem. **177**, 231; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 565. — (4) Hierzu läfst sich auch das Gemenge von Ortho- und Paratoluidin verwenden. Vgl. Jahresber. f. 1872, 648, Anm. (1). — (5) Man verwendet zweckmäfsig etwas mehr als die berechnete Menge Brom. Dadurch entsteht zwar etwas Dibromacettoluidin oder auch Dibromtoluidin; letzteres bleibt jedoch beim Umkrystallisiren aus

Bromtoluidin wurde in schwefels. Salz übergeführt und dieses nach der Methode von Griefs in Metabromtoluol umgewandelt. Das mit Wasserdämpfen übergetriebene Product wurde mit Zinn und Salzsäure von Nitroverbindungen befreit und so ein reines wasserhelles, bei 183·5° (Quecksilberfaden im Dampf) siedendes Metabromtoluol erhalten. Schüttelt man Metabromtoluol unter Abkühlung längere Zeit mit nicht sehr starker Salpetersäure und versetzt darauf mit Wasser, so scheidet sich ein blafsgelbes Oel aus, das bei —17° zu einem Krystallbrei erstarrt, der durch Pressen zwischen Papier von anhängender Flüssigkeit befreit werden kann. Hierbei entsteht nur *ein Mononitrometabromtoluol* $C_6H_3(NO_2)_oBr_m(CH_3)$ vom Schmelzp. 54 bis 55° und ist der flüssige Theil nicht etwa, wie Wroblevsky (1) angiebt, ein zweites Isomeres, sondern nur durch Zersetzungsproducte oder unverändertes Metabromtoluol oder Dinitrobromtoluol verunreinigte Substanz. Diefs hat Grete durch besondere Versuche nachgewiesen. Das Nitrometabromtoluol bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol harte, spröde, sehr grofse, gut ausgebildete rhombische Krystalle, die je nach der Concentration der Lösung bald grofsplattig, bald fast säulenförmig anschiefsen. Sowohl die Krystallisation als auch die Auflösung der Krystalle in Alkohol ist von einem starken Knistern begleitet. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es das Monamidometabromtoluol vom Schmelzp. 57·5 bis 58° (2). — Bei Einwirkung von sehr concentrirter rauchender Salpetersäure (aus Schwefelsäure und Salpetersäure) auf Metabromtoluol oder Mononitrometabromtoluol entsteht nur *ein Dinitrometabromtoluol* $C_7H_5Br(NO_2)_2$, das aus Alkohol in blafsgelblichen, oft ein wenig abgeplatteten langen Säulen oder Nadeln krystallisirt und bei 103 bis 104° schmilzt. Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus das Diamidometabromtoluol vom Schmelzp. 107° (2).

Wasser ungelöst und das bei Zersetzung der Acetverbindung entstandene Dibromtoluidin bleibt bei Behandlung des Productes mit einer Säure zurück. — (1) Jahresber. f. 1870, 528. — (2) Dieser Bericht : Amine, aromatische.

E. Wroblevsky (1) hat aus dem von Ihm (2) beschriebenen Nitrobromtoluidin durch Elimination der Amidogruppe ein *Nitrobromtoluol* $C_6H_3\begin{cases}CH_3[1]\\Br\ [3]\\NO_2[5]\end{cases}$ dargestellt, welches aus Alkohol in weißen glänzenden Prismen krystallisirt, bei 86° schmilzt und bei 269 bis 270° siedet.

Nach Versuchen von E. Wroblevsky (3) scheint beim Nitriren von Parabromtoluol neben dem *Bromnitrotoluol* $C_7H_7Br_p(NO_2)_o$ vom Schmelzp. 45° (4) auch das von Beilstein und Kuhlberg (5) beschriebene Bromnitrotoluol $C_7H_6Br_p(NO_2)_m$ vom Schmelzp. 34° zu entstehen. Wahrscheinlich enthielt nach Wroblevsky das von v. Richter bei Seinen (6) Versuchen über die Einwirkung von Cyankalium auf festes Bromnitrotoluol benutzte Präparat (Schmelzp. 43°) etwas der bei 34° schmelzenden Modification und würde sich hieraus die von Ihm constatirte Bildung von Isophtalsäure erklären (7).

Wird *Parajodtoluol* nitrirt, so entsteht nach H. Glassner (8) ein Gemisch von Nitroverbindungen, aus welchem nur ein *Parajoddinitrotoluol* $C_6H_2 . CH_3 . J . (NO_2)_2$ in farblosen, bei 137° bis 138° schmelzenden Krystallen rein abgeschieden werden konnte. Nach Entfernung desselben kann aus dem Gemisch ein *Parajodtoluidin* $C_6H_3 . CH_3 . J . NH_2$ erhalten werden, welches farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 188 bis 189° bildet und sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist löst. Das *schwefels.* Salz desselben $C_6H_3 . CH_3 . J . NH_2 . H_2SO_4$ stellt farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln dar, das *salzsaure* Salz $C_6H_3 . CH_3 . J . NH_2 . HCl$ gut ausgebildete, beiderseits zugespitzte Nadeln, das *salpeters.* Salz $C_6H_3 . CH_3 . J . NH_2 . HNO_3$ dünne, perlmutterglänzende Blätter.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 573. — (2) Dieser Bericht S. 295 und bei : Amine, aromatische. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 571. — (4) Jahresber. f. 1870, 527. — (5) Jahresber. f. 1872, 362. — (6) Jahresber. f. 1872, 354. — (7) Vgl. diesen Bericht S. 291. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 561.

E. J. Mills (1) stellte einige *Nitroderivate des Toluols* dar. Es wurde Toluol durch Eintropfen in rothe rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1·48 nitrirt und das Product mit Wasserdämpfen destillirt. Das dabei nach unverändertem Toluol übergehende Gemenge von flüssigem und festem *Mononitrotoluol* wurde eine halbe Stunde lang auf — 17° abgekühlt und ersteres von letzterem abgesaugt. Das feste Nitrotoluol konnte nicht von ganz constantem Schmelzpunkte erhalten werden, weder durch Sublimation, noch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, noch durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, noch durch partielle Lösung in verdünntem Weingeist. Die zweimal aus Naphta und dann aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 51·31°. — Das *Dinitrotoluol,* welches man durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Toluol erhält, besitzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Naphta und aus Alkohol den Schmelzp. 69·23°. Das flüssige Mononitrotoluol geht durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure in der Kälte in Dinitrotoluol über, das in reinem Zustande bei 69·17° schmilzt. Nach 19monatlicher Aufbewahrung war der Schmelzpunkt jedoch auf 69·6° gestiegen. Bei Behandlung von festem Mononitrotoluol in kleinen Mengen mit rother rauchender Salpetersäure erhielt Mills ein bei 69·17° schmelzendes Dinitrotoluol, bei Anwendung der 8fach gröfseren Menge ein bei 69·57° schmelzendes Product. — Zur Darstellung von *Trinitrotoluol* wurde Toluol mit rauchender Salpetersäure nitrirt und darauf mit einem Gemenge von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure behandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus Naphta und Alkohol schmolz das Product constant bei 78·85°. Es wird durch 36stündiges Kochen mit rother rauchender Salpetersäure nicht verändert. Das flüssige Nitrotoluol wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure in ein Trinitrotoluol übergeführt, das bei 78·88° schmolz. Das aus festem Nitrotoluol durch Behandlung mit Salpetersäure und rauchender

(1) Phil. Mag. [4] 50, 17.

Schwefelsäure erhaltene Product besafs keinen constanten Schmelzpunkt; erst nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation wurde er constant. Die Substanz schmilzt dann bei 80·54° und bildet mehr prismatische, weniger flache Krystalle als die vorhergenannte.

Nach C. Wachendorff (1) wird Chlor und Brom von *Orthonitrotoluol* bei 150 bis 200° glatt aufgenommen, während bei gewöhnlicher Temperatur keine, dagegen bei Siedetemperatur eine weitergehende Reaction eintritt. Läfst man die Einwirkung des Chlors sich bei 150 bis 200° vollziehen, so entsteht ein schwerflüssiges, angenehm aromatisch riechendes, auf empfindliche Stellen der Haut brennend wirkendes gelbes Oel, das nach längerem Stehen zu einem Haufwerk von feinen Nadeln erstarrt. Das hierbei gebildete *Orthonitrobenzylchlorid* $C_6H_4(NO_2)CH_2Cl$ reagirt mit essigs. Silber unter Bildung von *Essigsäureorthonitrobenzyläther* $C_6H_4(NO_2)CH_2 . C_2H_3O_2$. Das *Orthonitrobenzylbromid* ist dem Chlorid sehr ähnlich und kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Es reagirt in alkoholischer Lösung leicht mit salpeters. Silber. Auch das *Paranitrotoluol* scheint gegen Halogene ein gleiches Verhalten wie die Orthoverbindung zu zeigen.

Erhitzt man nach B. Aronheim (2) *Benzylchlorid* mit einprocentigem Natriumamalgam auf 110 bis 120°, so entweichen Salzsäuredämpfe und das Reactionsproduct enthält neben unverändertem Benzylchlorid etwas *Stilben*, Chlornatrium und hochsiedende Oele, die bei 300° zu sieden beginnen und kein Quecksilber enthalten. Treibt man die Reaction so weit, dafs kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, so entsteht ein zähes Pech, aus welchem kein charakterisirter Körper durch Destillation oder Extraction zu isoliren ist.

C. L. Jackson und W. Lowry (3) haben *Parabrombenzylbromid* $C_6H_4Br . CH_2Br$ dargestellt durch Einleiten von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1101. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1406. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1672.

Bromdämpfen in den Dampf von siedendem Parabromtoluol. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Aus der braunen Flüssigkeit, welche es begleitet (wahrscheinlich eine Mischung von Bromtoluol und Orthobrombenzylbromid) scheidet es sich beim langsamen Verdunsten in grofsen quadratischen Prismen aus. Es riecht angenehm aromatisch, reizt aber Augen, Nase und Schlund in heftiger Weise. Es sublimirt leicht und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in kaltem, reichlich in heifsem Alkohol. Auch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Toluol löst es sich auf. Beim Kochen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung scheint es Essigsäurebrombenzyläther zu liefern. — Siedendes, nach der Methode von Hübner und Wallach (1) gereinigtes Orthobromtoluol giebt mit Bromdampf flüssiges *Orthobrombenzylbromid*, welches man durch Destillation mit Wasserdampf von etwas Parabrombenzylbromid befreit, indem man die zuerst übergehende Portion gesondert auffängt. Es riecht aromatisch und übt auf Augen u. s. w. eine reizende Wirkung aus. Es reagirt ebenfalls mit Natriumacetat. Nach Wroblevsky (2) dargestelltes Metabromtoluol lieferte bei Behandlung mit Bromdampf das *Metabrombenzylbromid*, welches ebenfalls flüssig ist und auch sonst das Verhalten der Orthoverbindung zeigt, sich jedoch durch den Geruch von dieser unterscheidet.

C. Forst (3) machte gelegentlich Seiner (4) Untersuchung über die Darstellung von Stilben Mittheilung über *Benzylsulfid* $C_{14}H_{14}S$, sowie über die beim Erhitzen hieraus neben Stilben entstehenden Producte. Während nach Märcker (5) das Benzylsulfid beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in langen Nadeln, bei raschem Erkalten in Blättern krystallisirt, erhielt Forst niemals Nadeln. Aus Aether oder Chloroform krystallisirte es immer in grofsen dicken Tafeln vom Schmelzp. 49 bis 50°. Nach Messungen von C. Bodewig gehören diese

(1) Jahresber. f. 1872, 366. — (2) Jahresber. f. 1869, 685; f. 1871, 678, Anm. (2). — (3) Ann. Chem. 178, 370. — (4) Dieser Bericht S. 401. — (5) Jahresber. f. 1865, 546.

Krystalle dem rhombischen System an; sie sind theils lang, theils ganz kurz prismatisch ausgebildet und in letzterem Falle stark verzerrt. Axenverhältnifs: a : b : c = 0·8126 : 1 : 0·5150. Comb.: ∞P̄∞ . ∞P̆∞ . ∞P. P. — Das *Tolallylsulfür* $C_{14}H_{10}S$, das nach Märcker sowie Dorn (1) bei 143 bis 145°, nach Fleischer (2) bei 165° schmelzen soll, schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 172 bis 173°. Minimale Mengen von Stilben drücken den Schmelzp. des Tolallylsulfürs bedeutend herab. In heifsem Alkohol ist es schwerer löslich als Stilben, etwas leichter löst es sich in Ligroïn, noch leichter in Aether und Chloroform. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es in dem Hydrobenzoïn ähnlichen, stark glänzenden, weifsen lockeren Blättchen. Es sublimirt unzersetzt und siedet bei 350 bis 360° (Thermometerkugel im Dampf). Mit Pikrinsäure scheint es sich nicht zu verbinden. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch liefert es unter Schwärzung Kohlensäure und Benzoësäure. Das Auftreten von Benzoësäure scheint dafür zu sprechen, dafs dem Tolallylsulfür die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}C \\ \| \\ C_6H_5\text{-}C \end{matrix} \!\!> S$$

zukommt. Die Verbindung $C_{14}H_{12}S$, welche Barbier (3) durch Erhitzen von Benzylsulfid erhalten haben will, ist wohl nur ein unreines Tolallylsulfür. — Das *Thionessal* $C_{28}H_{20}S$ läfst sich leicht aus dem zwischen 360 und 460° übergehenden Theil des beim Erhitzen des Benzylsulfids entstehenden Productes abscheiden. Man fractionirt am Besten nochmals und krystallisirt das zwischen 440 und 460° Uebergegangene zweimal aus absolutem Alkohol um. Es bildet weifse, spröde, wirr durcheinander verfilzte Nadeln, schmilzt bei 184°, sublimirt unverändert in Nadeln und siedet bei ca. 460°. Es löst sich ziemlich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Weingeist. In ätherischer Lösung bewirkt Brom keinen Niederschlag; beim Verdunsten des Aethers hinterbleiben Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

(1) Jahresber. f. 1869, 498. — (2) Jahresber. f. 1867, 676. — (3) Jahresber. f. 1874, 453.

Bei Behandlung mit Chromsäuregemisch liefert es unter Schwärzung Kohlensäure und Benzoësäure. Alkoholische Kalilauge ist auch beim Kochen ohne Einwirkung.

C. Loring Jackson (1) untersuchte einige *Benzylselenverbindungen.* Zur Darstellung von *Benzylmonoselenid* $(C_6H_5\text{-}CH_2)_2Se$ wurde Natriumselenid in alkoholischer Lösung (2) mit Benzylchlorid am Rückflufskühler gekocht. Die vom Kochsalz abgegossene alkoholische Lösung lieferte Anfangs lange weifse Nadeln von Benzylmonoselenid, alsdann in geringerer Menge gelbliche Schuppen von Benzyldiselenid. Beide lassen sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einander trennen. Wird bei der Darstellung ein Ueberschufs von Benzylchlorid angewandt, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die nach mehreren Tagen grofse prismatische Krystalle liefert. Das Benzylmonoselenid bildet lange weifse Nadeln oder farblose durchsichtige, sehr gut ausgebildete Prismen, die wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören, besitzt wenig Geruch und schmilzt bei 45·5° (uncorr.). In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Benzylselenid scheint Salze zu liefern, welche jedoch sehr leicht zersetzbar sind. Das *Benzylselenidnitrat* entsteht bei gelindem Erwärmen von Benzylselenid mit starker Salpetersäure als weifse Masse, aus welcher man durch Umkrystallisiren aus Alkohol gut ausgebildete farblose kleine rhombische Krystalle erhält, die scheinbar unter Zersetzung bei 88° (uncorr.) schmelzen. Enthielt das Benzylmonoselenid etwas Diselenid, so mufste die Masse vor der Lösung in Alkohol mit Wasser gewaschen werden. Das Nitrat ist fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. In Lösung erleidet es schnell Zersetzung. Eine alkoholische Lösung von Benzylselenidnitrat giebt mit Salzsäure einen weifsen krystallinischen Niederschlag von *Benzylselenidchlorid,* welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbe oder braune Nadeln verwandelt, die

(1) Ann. Chem. **179**, 8; Sill. Am. J. [3] **10**, 139; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 109. — (2) Diese wurde erhalten, indem alkoholische Natronlauge bei Luftabschlufs mit Fünffach-Selenphosphor behandelt wurde.

schon unter dem Siedepunkt des Alkohols unter Abgabe von Selen sich zerlegen. Auf Zusatz von wässeriger Bromwasserstoffsäure zu einer alkoholischen Lösung von Benzylselenidnitrat scheidet sich sofort Selen ab und entwickeln sich Dämpfe, welche die Augen sehr stark angreifen, wahrscheinlich Benzylbromid. Mit Jodkalium entsteht ein gelber, sehr wenig beständiger Niederschlag; mit Cyankalium konnte kein bestimmtes Product erhalten werden. Das *Benzylselenid-Platinchlorid* $[(C_7H_7)_2Se]_2PtCl_4$, welches beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von Benzylselenid in wässerige Platinchloridlösung entsteht, ist ein gelbes nicht krystallinisches Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol; die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Erhitzen. — *Benzyldiselenid* $(C_7H_7)_2Se_2$ erhielt Jackson durch Kochen des beim Glühen von selenigs. Natrium mit Kohle entstehenden Productes mit Alkohol und Benzylchlorid. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol bildet es strohgelbe Schuppen von fettartiger Consistenz. Im directen Sonnenlicht zersetzt es sich oberflächlich, wobei es eine schön rothe Farbe annimmt. In reinem Zustande ist es fast geruchlos, schmilzt bei 90° (uncorr.) und erstarrt erst lange Zeit nach dem Schmelzen wieder. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem; nicht so löslich in Aether, aber löslicher in Alkohol als das Monoselenid. Beim Erhitzen mit Kupfer oder Quecksilber verliert es Selen. Salzsäure wirkt nicht darauf ein. — Wird Benzyldiselenid in gelinder Wärme mit starker Salpetersäure behandelt, so löst es sich auf und beim Erkalten scheidet sich die gebildete *benzylselenige Säure* $(C_7H_7)SeO . OH$ aus, welche man durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder Alkohol reinigt. Sie bildet sternförmige Gruppen weifser Nadeln, besitzt in reinem Zustande keinen sehr starken Geruch, aber in unreinem einen äufserst unangenehmen. Schmelzp. 85° (uncorr.). Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht löslich in kaltem Alkohol, noch leichter in heifsem, fast unlöslich in Aether. Sie reagirt sauer und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Das *Natrium*- und das *Ammoniumsalz* ist eine undeutlich krystallinische, in

Wasser sehr lösliche weifse Masse. Das *Baryumsalz* ist weifs und sehr löslich in Wasser. Das *Bleisalz* ist ein weifses krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich und in heifsem noch weniger löslich ist als das Silbersalz. Das *Silbersalz* $(C_7H_7)SeO_2Ag$ bildet haarförmige weifse Krystalle, die zu einer filzähnlichen Masse zusammenhängen, schwärzt sich im Wasserbade, nicht aber im Sonnenlicht. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether, sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Salpetersäure. Phosphorpentachlorid erzeugt mit benzylseleniger Säure eine sehr wenig stabile krystallinische Substanz. Es gelang nicht, die benzylselenige Säure zu Benzylselensäure zu oxydiren. — Bei mehrtägigem Digeriren von Benzyldiselenid mit überschüssigem Methyljodid bildet sich eine schwarze Masse, aus welcher Wasser das in weifsen Prismen krystallisirende Trimethylselenoniumjodid (1) auszieht, während Benzyljodid und Benzyldimethylselenoniumtrijodid hinterbleibt:



$$(C_7H_7)_2Se_2 + 5\,CH_3J = C_7H_7(CH_3)_2SeJ_3 + (CH_3)_3SeJ + C_7H_7J.$$

Das Benzyljodid wurde durch Ueberführung in Tribenzylamin, das Trimethylselenoniumjodid durch Ueberführung (Behandlung der wässerigen Lösung mit AgCl und Versetzen mit $PtCl_4$) in das Platinchloriddoppelsalz $[(CH_3)_3SeCl]_2PtCl_4$ und Analyse desselben nachgewiesen. Das *Benzyldimethylselenoniumtrijodid* $(C_7H_7)(CH_3)_2SeJ_3$ erhält man aus dem schwarzen Rückstand durch Waschen mit kaltem Alkohol zur Entfernung von Benzyljodid und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Es bildet schwarze, sehr schwere Nadeln von metallischem Glanz und sehr widrigem Geruch. Es schmilzt bei 65° (uncorr.), erweicht einige Grade unter dem Schmelzpunkt, verflüchtigt sich etwas unter 100° und giebt Dämpfe, welche die Augen heftig angreifen. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, ziemlich in heifsem Alkohol und in Aether. Die rothe alkoholische Lösung wird durch Erwärmen mit Quecksilber entfärbt. Das *Benzyldimethylselenoniumchloridplatinchlorid* $[(C_7H_7)(CH_3)_2SeCl]_2, PtCl_4$

(1) Jahresber. f. 1865, 477.

entsteht bei Behandlung einer alkoholischen Lösung von Benzyldimethylselenoniumtrijodid mit alkoholischem Silbernitrat, Abfiltriren vom Jodsilber, Versetzen des farblosen Filtrates mit Salzsäure und Zusatz von wässeriger Platinchloridlösung zu der nochmals filtrirten Flüssigkeit. Es bildet korngelbe mikroskopische quadratische Krystallblättchen und ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Schon unter 100° bräunt es sich, wird bei gelindem Glühen schwarz und entwickelt einen brennbaren Dampf.

W. Miller (1) beschreibt eine *Verbindung von Styrol mit Natriumdisulfit* $C_8H_8 . NaHSO_4$. Er erhielt dieselbe (neben Metastyrol) durch mehrstündiges Erhitzen von Styrol, das durch Destillation von Zimmtsäure dargestellt war, mit einer Lösung von Natriumdisulfit (Conc. 2 : 5), wobei beide Körper im Verhältnifs gleicher Moleküle angewandt wurden. Die günstigste Temperatur zur Bildung der Verbindung scheint bei ca. 120° zu liegen. Diese krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 306°, löst sich leicht in Wasser und heifsem Alkohol und ist auch in Aether löslich. Styrol, das aus flüssigem Storax und solches, das durch Destillation von Metastyrol dargestellt ist, scheint sich von dem aus Zimmtsäure erhaltenen verschieden zu verhalten. Ersteres liefert beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 110° in geringer Menge Krystalle (2) von anderem Ansehen als die oben beschriebenen und für letzteres liegt die günstigste Temperatur zur Bildung von Krystallen bei 155°; die beiden zuletzt genannten Arten von Krystallen wurden nicht näher untersucht. — Auch *Zimmtalkohol* scheint bei 10-stündigem Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 110° eine Disulfitverbindung zu geben.

A. Ladenburg (3) theilte Seine (4) Untersuchung über die *Constitution des Mesitylens* ausführlicher mit. In der früheren Abhandlung ist der Schmelzp. und Siedep. einiger Verbindungen um 3° zu niedrig angegeben. Es ist danach der Schmelzp. vom

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 81. — (2) Diese verschwinden wieder beim Erhitzen auf 185°. — (3) Ann. Chem. **179**, 163. — (4) Jahresber. f. 1874, 391.

Nitracetylmesidin 191°, Dinitromesidin 193 bis 195°, Acetylamidomesitylen 216 bis 217°; das Amidomesitylen siedet bei 229 bis 230°.

Nach R. Fittig und A. Schrohe (1) wird Allylen (aus Propylenbromür mit alkoholischem Kali bereitet und mittelst der Kupferverbindung gereinigt) von concentrirter Schwefelsäure in sehr grofser Menge unter Wärmeentbindung aufgenommen. Wird die mit dem Gas vollkommen gesättigte braungelb gefärbte Säure mit wenig Wasser verdünnt und darauf destillirt, so erhält man ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat, von welchen die obere nahezu reines *Mesitylen* ist. Die Polymerisirung des Allylens findet, wie weitere Versuche zeigten, nicht bei der Absorption desselben durch die Schwefelsäure, sondern erst bei der nachherigen Destillation statt. Theilweise wird das Allylen durch die Schwefelsäure in eine Allylenschwefelsäure, sehr wahrscheinlich $C_3H_3 . SO_3H$, übergeführt, welche ein sehr leicht lösliches, gut krystallisirendes, durch Kochen mit Wasser nicht zersetzbares Baryumsalz liefert. Wie Fittig und Schrohe (2) durch besondere Versuche nachwiesen, bildet sich beim Einleiten von Allylen in Schwefelsäure neben dieser beständigen Allylensulfosäure eine andere sehr unbeständige Sulfosäure, welche schon beim Verdünnen mit kaltem Wasser in Aceton und Schwefelsäure gespalten wird.

Nach O. Jacobsen (3) wird bei der Darstellung des *Mesitylens* oder *dessen höheren Homologen* (s. u.) die Ausbeute wesentlich verringert, wenn ein Methylalkohol enthaltendes Aceton dabei verwandt wird. Das käufliche Aceton enthält häufig grofse Mengen von Methylalkohol (4) und empfiehlt es sich daher, das Aceton vermittelst der Disulfitverbindung zu reinigen.

R. Biedermann und A. Ledoux (5) empfehlen zur Darstellung von *Mononitromesitylen* (6), mit etwa dem gleichen Volum Eisessig gemischtes Mesitylen in kleinen Portionen in ebenfalls

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 17. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 367. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1259. — (4) Dieser Bericht: Ketone. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 57. — (6) Jahresber. f. 1867, 703; f. 1874, 392.

mit dem gleichen Volum Essigsäure gemischte rauchende Salpetersäure einzutragen. Die Ausbeute beträgt etwa 30 Proc. Der Schmelzpunkt des Nitromesitylens liegt bei 44°.

Nach A. Ladenburg (1) liefert *Trinitromesitylen* bei vollständiger Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht Triamidomesitylen, sondern unter Abspaltung von Ammoniak Diamidomesitylen.

O. Jacobsen (2) erhielt bei vorsichtiger Destillation von 2 Vol. Methylpropylketon vom Siedepunkt 104 bis 110° mit 4 Vol. gewöhnlichem Aceton und 3 Volum Schwefelsäure neben Mesitylen höher siedende *Homologe des Mesitylens* (3). Aus den bei 190 bis 260° siedenden Theilen des Reactionsproductes wurde durch wiederholte fractionirte Destillation über Natrium *Dimethylpropylbenzol* vom Siedepunkt 206 bis 210° und *Methyldipropylbenzol* vom Siedepunkt 243 bis 248° erhalten. Ersteres gab beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1·1) fast ohne Nebenproducte Mesitylensäure, letzteres neben einer sehr geringen Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure nur Uvitinsäure. Aus den noch höher siedenden Producten ließ sich kein Tripropylbenzol isoliren. Es gelang auch nicht, aus Methylpropylketon allein oder aus Methylisobutylketon und aus Methylönanthol höhere Homologe des Mesitylens durch Behandlung mit Schwefelsäure in genügender Menge zu erhalten.

P. Jannasch (4) hat aus dem von Ihm (5) beschriebenen krystallisirten Monobromxylol (aus festem Paraxylol) durch Behandlung mit Methyljodid und Natrium (in Benzollösung) *Trimethylbenzol* dargestellt. Die Reaction leitet sich ziemlich rasch ein, verläuft aber ruhig und langsam. Das so erhaltene Trimethylbenzol besafs den Siedepunkt 166 bis 167°, erstarrte nicht in einer Kältemischung und erwies sich als identisch mit dem von Fittig und Jannasch (6) synthetisch dargestellten *Pseudocumol* $C_6H_3 . CH_3[1]CH_3[2]CH_3[4]$. Da Fittig und Jan-

(1) Ann. Chem. **179**, 176. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1258. — (3) Jahresber. f. 1874, 400. — (4) Ann. Chem. **176**, 283. — (5) Jahresber. f. 1874, 387. — (6) Jahresber. f. 1868, 372.

nasch bei Ihren Versuchen von dem Dimethylbenzol ausgingen, welches bei Behandlung von gebromtem Toluol mit Methyljodid und Natrium gebildet wird (1), dieses gebromte Toluol aber aus Ortho- und Parabromtoluol besteht (2), so war auch das angewandte Dimethylbenzol ein Gemenge von Ortho- und Paraxylol. Da Fittig und Jannasch aus diesem Gemenge ein einheitliches Trimethylbenzol $C_6H_3 . CH_3[1]CH_3[2]CH_3[4]$ erhielten, so entsteht demnach bei Einwirkung von Brom auf Orthoxylol die Verbindung $C_6H_3 . CH_3[1]CH_3[2]Br[4]$. — Löst man in 500 g Bromtoluol (Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol) 25 g Jod und etwa 100 g Brom auf und setzt das Gemenge in einem geräumigen Kolben, der mit einer weiten, langen, am oberen Ende ausgezogenen Glasröhre versehen ist, dem Sonnenlichte aus, so beginnt eine regelmäfsige Entbindung von Bromwasserstoff, welche man durch erneuten Zusatz von Brom 8 bis 14 Tage im Gange hält. Durch Waschen des Productes mit Natronlauge und Wasser, Kochen mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung, Fällen mit Wasser, Trocknen und Fractioniren erhält man ein bei 239 bis 241° siedendes Destillat, das die Zusammensetzung des *Dibromtoluols* $C_7H_6Br_2$ besitzt. Es ist eine schwere, stark lichtbrechende, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit. Neben diesem Körper entsteht eine kleine Menge von Parabrombenzoësäure. Läfst man die Einwirkung von Brom auf Bromtoluol nach dem beschriebenen Verfahren ohne Zusatz von Jod erfolgen, so bildet sich im Wesentlichen als Endproduct der Reaction ein zwischen 250 und 270° unter Bromwasserstoffentwickelung siedender, die Augen heftig angreifender Körper. Die Hauptdestillate gestehen in der Ruhe krystallinisch und erhält man durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol klare, gut ausgebildete lange Prismen, welche bei 63° schmelzen. Dieser Körper destillirt unter Verlust von Bromwasserstoff und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Wird das oben erwähnte Dibromtoluol (30 g) in Benzollösung mit

(1) Jahresber. f. 1865, 537. — (2) Jahresber. f. 1872, 363 u. 366.

Methyljodid (60 g) und Natrium (17 g) zwei bis drei Stunden lang am Rückflufskühler in siedendem Wasser erhitzt, so entsteht Pseudocumol $C_6H_3 . CH_3[1]CH_3[2]CH_3[4]$ und zwar erhält man aus 90 g Dibromtoluol etwas über 5 g reinen Kohlenwasserstoff. — Das Trimethylbenzol vom Siedepunkt 165 bis 168°, welches Jannasch (1) als Nebenproduct bei der Darstellung des Durols aus Dibromxylol, Methyljodid und Natrium erhielt, hat Jannasch mit dem Pseudocumol identificirt durch Ueberführung in das in atlasglänzenden Blättern krystallisirende, bei 73° schmelzende Monobrompseudocumol.

O. Jacobsen (2) stellte das *Cumol* synthetisch dar durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Isopropyljodid. Es wurde Natrium auf Isopropyljodid gebracht und dieses vorsichtig mit einer Auflösung der äquivalenten Menge Brombenzol in dem sechsfachen Volum wasserfreien Aethers überschichtet. Die Einwirkung verlief in der Kälte sehr langsam. Nach vier Tagen wurde einige Stunden zum Sieden erhitzt und darauf das Cumol durch fractionirte Destillation abgeschieden. Die Ausbeute ist gering. Das so erhaltene Cumol wurde mit dem aus Cuminsäure dargestellten identificirt durch Ueberführung in die Sulfosäure und vergleichende Untersuchung des Strontium- und Baryumsalzes. — Es gelang nicht, das Cumol durch Behandlung eines Gemenges von Benzodichlorid und Methyljodid mit Natrium darzustellen.

M. Baswitz und B. Aronheim (3) haben versucht, durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether versetztes Gemenge von Benzylchlorid und Vinylbromid das *Allylbenzol* (4) darzustellen, erhielten jedoch hierbei nur Crotonylen und Dibenzyl. Auch beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Allyljodid auf 150° entsteht kein Allylbenzol, sondern Jodquecksilber, Jodwasserstoff und ein jodhaltiges Oel (vielleicht Monojodbenzol).

(1) Jahresber. f. 1874, 394. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1260. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 507. — (4) Jahresber. f. 1873, 359; f. 1874, 393.

P. Jannasch (1) hat ein dem Durol isomeres *β-Tetramethylbenzol* dargestellt durch Erhitzen einer Lösung von 25 g Monobrommesitylen und 40 g Methyljodid in Benzol mit 14 g Natrium. Das Gemisch wurde an einem Rückflufskühler, an dessen oberem Ende ein entsprechend langes, unter Quecksilber tauchendes Rohr eingefügt war, allmählich bis zu 150° und darüber erhitzt. Die Reaction beginnt nach etwa 2 Stunden und ist nach 1 bis 2 Stunden vollendet. Das durch fractionirte Destillation über Natrium abgeschiedene *β*-Tetramethylbenzol ist eine bei 192 bis 194° siedende, in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit und besitzt einen schwachen, angenehm aromatischen Geruch. Mit überschüssigem Brom liefert es unter heftiger Reaction *Dibrom-β-Tetramethylbenzol* $C_{10}H_{12}Br_2$, das aus Alkohol in glänzenden, bei 199° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, viel leichter in kochendem.

H. Köhler und B. Aronheim (2) haben *Phenylisobutan* C_6H_5-CH_2-$CH(CH_3)_2$ (3) dargestellt durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether versetztes Gemenge von Benzylchlorid und Isopropyljodid.

M. Baswitz und B. Aronheim (4) haben versucht, durch Erhitzen von Allylensilber mit Benzylchlorid ein *Phenylbutylen* darzustellen; es trat jedoch auch bei 200° keine Reaction ein.

G. Bouchardat (5) stellte ein *Terpilen* $C_{10}H_{16}$ synthetisch dar aus dem Isopren C_5H_8 von Williams (6). Dieses wurde 10 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren, aus denen die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, auf 280 bis 290° erhitzt. Das Product enthielt etwas unverändertes Isopren, einen bei 170 bis 185° siedenden Kohlenwasserstoff und höher siedende Condensationsproducte, welche eine gewisse Menge des Kohlenwas-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 355. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 509. — (3) Jahresber. f. 1870, 587; f. 1872, 357. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 508. — (5) Compt. rend. 80, 1446; Bull. soc. chim. [2] 24, 111. — (6) Jahresber. f. 1860, 495.

serstoffs $C_{15}H_{24}$ enthielten, hauptsächlich aber amorphes Colophen. Der gröfste Theil der Fraction 170 bis 185° destillirt zwischen 176 bis 181° und besitzt einen sehr intensiven Geruch nach Citronen, der dem des Isoterebenthen's sehr ähnlich ist. Spec. Gew. bei 0° = 0·866, bei 21° = 0·853. Es ist optisch inactiv. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung entsteht ein Gemenge zweier Chlorhydrate, das beim Verdunsten des Aethers bei 20 bis 22° als Oel hinterbleibt. Bei Destillation desselben unter einem Druck von 140 mm (1) geht zunächst bei 145° ein Körper über, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_{10}H_{16}$, HCl nähert und der auch in einer Kältemischung flüssig bleibt, dann steigt die Temperatur rasch auf 175 bis 180°, wobei eine schwache Zersetzung unter Chlorwasserstoffentwickelung einzutreten beginnt. Unterbricht man jetzt die Destillation, so hinterbleibt in der Retorte eine Substanz, die in einer Kältemischung vollkommen erstarrt und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, 2 HCl besitzt. In überschmolzenem Zustande kann der Körper durch Zusatz von etwas der aus Terpentinöl dargestellten Verbindung $C_{10}H_{16}$, 2 HCl zum Erstarren gebracht werden, ebenso auch durch das Dichlorhydrat des Kautschins. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether schmilzt es bei 49·5°.

W. A. Tilden (2) untersuchte das Verhalten des *Terpentinöls gegen Nitrosylchlorid.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid (aus dem Sulfat und Kochsalz entwickelt) (3) in Terpentinöl tritt unter Erwärmung und Verharzung eine heftige Reaction ein. Wird das Terpentinöl jedoch mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben, so wird das Gas leicht absorbirt und man erhält in beträchtlicher Menge einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NOCl$, der jedoch theilweise wieder verschwindet, wenn die Temperatur steigt. Er mufs möglichst rasch durch Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem

(1) In Compt. rend. **80**, 1447 steht : 10 cm, in Bull. soc. chim. [2] **24**, 113 steht : 14 cm. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 514 u. 518. — (3) Jahresber. f. 1874, 214.

Alkohol von der Mutterlauge getrennt werden. Die so erhaltene Substanz bildet ein weifses, geruchloses, mikrokrystallinisches Pulver, ist fast unlöslich in kaltem Alkohol und kann nicht aus Alkohol, Benzol oder Chloroform unzersetzt umkrystallisirt werden. In wässeriger Natronlauge ist der Körper unlöslich, löst sich aber in alkoholischer Natronlauge, wobei Chlornatrium und in geringer Menge Natriumnitrit entsteht. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Wasser gewaschen, so hinterbleibt *Nitrosoterpen* $C_{10}H_{15}NO$, das auch neben einem halbflüssigen Harz entsteht, wenn in Terpentinöl bei einer Temperatur von wenigen Graden über 0 Nitrosylchlorid eingeleitet wird. Es scheint ferner auch in geringerer Menge bei Einwirkung von Stickoxyd auf Terpentinöl gebildet zu werden, ist jedoch in diesem Falle von einem anderen Körper begleitet, von dem es nicht vollständig getrennt werden kann. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in Prismen, deren Flächen meist ausgehöhlt sind. Durch freiwillige Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man 5 bis 6 mm lange Prismen, die nach Messungen von N. Story-Maskelyne dem monoklinen System angehören. Axenverhältnifs : a : b : c = 1·413 : 1 : 0·9137; η = 109°42′30″. Comb. : ∞P . 0P . − P. (∞P∞). Zwillinge mit der Zwillingsfläche 0P. Das Nitrosoterpen schmilzt bei 129 bis 130° und sublimirt wenig oberhalb dieser Temperatur. Es brennt leicht, ist jedoch nicht explosiv. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in heifser Natronlauge und krystallisirt daraus unverändert wieder aus. Es löst sich auch in erwärmter concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Durch Schwefelammonium wird es nicht reducirt, aber mit Natriumamalgam liefert es in alkoholischer Lösung Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff. Mit Brom liefert es ein krystallisirbares Additionsproduct ($C_{10}H_{15}NOBr_2$?), das beim Erhitzen Bromwasserstoff entwickelt. Wird das Bromadditionsproduct mit Anilin gekocht, die Masse mit Aether und angesäuertem Wasser geschüttelt und der Aether verdunstet, so hinterbleibt ein Harz, aus dem man durch Lösen in Alkohol,

Behandeln mit Natriumamalgam und Versetzen mit concentrirter Natronlauge einen Körper von basischen Eigenschaften als weifsen Niederschlag erhält. Das gelbe Platinsalz enthielt 26·07 Proc. Pt, während die Formel $(C_{10}H_{18}.NH_2, HCl)_2, PtCl_4$ 27·8 Proc. verlangt. Beim Erhitzen des Nitrosoterpens mit Terpentinöl entsteht eine körnige wachsartige Masse, welche in Alkohol fast unlöslich ist und dieselbe Zusammensetzung wie das Nitrosoterpen besitzt.

J. Riban hat Seine (1) Untersuchungen über die *Kohlenwasserstoffe* $C_{10}H_{16}$ ausführlicher mitgetheilt (2) und dieselben fortgesetzt. Er (3) berichtet zunächst über die Camphene. Das *active linksdrehende Camphen* wurde von Berthelot (4) durch Erhitzen des Terebenthenchlorhydrates $C_{10}H_{16}, HCl$ mit stearins. Alkali dargestellt. Während nach Berthelot dieses Chlorhydrat durch Kalilauge nicht merklich angegriffen wird, findet Riban, dafs ihm dadurch der Chlorwasserstoff vollständig entzogen werden kann und benutzt dieses Verhalten zur Darstellung des activen linksdrehenden Camphens. Man erhitzt das Chlorhydrat mit etwa dem gleichen Gewicht Kali und dem 3 bis 4fachen Gewicht Alkohol (94 Proc.) in einem geschlossenen Gefäfse 75 Stunden lang. Das Product wird mit Wasser behandelt, destillirt, abgeprefst und fractionirt. Es riecht fade, schmilzt bei 45 bis 47° und siedet bei 156 bis 157° (corr.). Das spec. Gew. des geschmolzenen Camphens ist bei 47·7° = 0·8481, bei 58·9° = 0·8387, bei 79·7° = 0·8211 und bei 97·7° = 0·8062, woraus sich die Formel Dt = 0·8881—0·000839 t berechnet. Das Rotationsvermögen des in Alkohol gelösten Camphens variirt mit der Verdünnung. Bezeichnet e die Menge des Alkohols in 100 Th. der alkoholischen Lösung, so ergeben sich folgende Werthe :

(1) Jahresber. f. 1873, 370; f. 1874, 397, 398, 399 u. 451. — (2) Ann. chim. phys. [5] **6**, 5 u. 215. — (3) Ann. chim. phys. [5] **6**, 358; Compt. rend. **80**, 1307; Bull. soc. chim. [2] **24**, 8. — (4) Jahresber. f. 1858, 441.

Temp.	e	Rotationsvermögen
13°	62·11 Proc.	— 51·88°
13°	71·50	— 51·60°
14°	80·30	— 51·37°
14°	90·44	— 50·99°.

Das Rotationsvermögen kann ausgedrückt werden durch $[\alpha]_D = 53{\cdot}80^0 - 0{\cdot}03081$ e, worin $[\alpha]_D$ das auf Natriumgelb bezogene Drehungsvermögen bedeutet. Wird e = O, so wird $[\alpha]_D = 53{\cdot}80^0$ und dieses wäre das Rotationsvermögen des Körpers, bezogen auf den physikalischen Zustand, in welchem er in der alkoholischen Lösung vorhanden ist. Zur Darstellung des *Camphenmonochlorhydrates* $C_{10}H_{16}$, HCl löst man 100 Th. des Kohlenwasserstoffes in 150 Th. absolutem Alkohol und sättigt mit Chlorwasserstoff, wobei das wenig lösliche Chlorhydrat auskrystallisirt. Das Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = + 30{\cdot}25^0$. Es dissociirt sich leicht und mufs daher in einem Strome von Chlorwasserstoff sublimirt werden; es schmilzt dann in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff bei 147°. Durch Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur langsamer als das Terebenchlorhydrat zersetzt. Bei 90stündigem Erhitzen mit der 50fachen Menge Wasser auf 100° wird es vollständig zersetzt und es besitzt der regenerirte Kohlenwasserstoff nur noch das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 8{\cdot}5^0$. — Das *inactive α-Camphen* entsteht nach Berthelot (1) neben activem Camphen, von dem es nicht getrennt werden kann, beim Erhitzen von Terebenthenmonochlorhydrat mit benzoës. Natrium. Riban bestätigt diese Angabe. Zur Darstellung von vollständig inactivem Camphen erhitzt man Terebenthenmonochlorhydrat 80 Stunden lang mit dem 2fachen Gewicht von essigs. Natrium oder Kalium auf 170°, destillirt ab, wäscht zur Entfernung der Essigsäure mit Kalilauge und Wasser und entfernt aus dem krystallinischen Product gleichzeitig gebildetes flüssiges Tereben, aus welch' letzterem noch darin gelöstes Camphen durch Destillation und Absaugen gewonnen werden kann. Das inactive Camphen besitzt, abgesehen von dem Ro-

(1) Jahresber. f. 1862, 457 u. 458.

tationsvermögen, alle übrigen Eigenschaften des activen. Es schmilzt bei 47°, siedet bei 157° (corr.), liefert ein Chlorhydrat, das durch Wasser und Kalilauge zersetzt wird und in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff bei 145° (corr.) schmilzt. — Das *inactive β-Camphen* (1) erhält man durch 30stündiges Erhitzen von Terebenchlorhydrat mit dem 5fachen Gewicht von stearins. Natrium auf 180°, Destillation des Productes und Trennung des regenerirten flüssigen Terebens vom Camphen durch Fractionirung und Abkühlung. Das inactive β-Camphen besitzt die Eigenschaften der anderen Camphene, schmilzt bei 45° und siedet bei 157° (corr.). Sein Chlorhydrat zeigt dasselbe Verhalten wie die Chlorhydrate der vorher genannten Camphene und schmilzt in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff bei 147°. — Der von Riban (2) als *Borneocamphen* bezeichnete Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ wurde aus Laurineencampher dargestellt, dessen Rotationsvermögen normal war. Der Campher wurde nach dem Verfahren von Baubigny (3) in Borneol $C_{10}H_{18}O$ umgewandelt, dessen Rotationsvermögen $[\alpha]_D = + 2{\cdot}6°$ war. Dieses wurde durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in das Chlorhydrat $C_{10}H_{16}$, HCl übergeführt. Letzteres ist optisch inactiv, gleicht in seinen Eigenschaften dem Camphenchlorhydrat, schmilzt in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff bei 145°, wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam wieder zersetzt, rascher beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Bildung von Borneocamphen. Zur Darstellung des letzteren erhitzt man den Chlorwasserstoffäther des Borneols mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge, fällt mit Wasser und reinigt durch Fractioniren und Abpressen. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. vom angewandten Chlorhydrat. Es schmilzt bei 47°, siedet bei 157° (corr.) und liefert mit Salzsäure ein Monochlorhydrat, das die Eigenschaften der Chlorhydrate der anderen Camphene besitzt und wie diese in einer Atmosphäre von Salzsäure bei 145°

(1) Jahresber. f. 1873, 372. — (2) Ann. chim. phys. [5] **6**, 378; Compt. rend. **80**, 1381; Bull. soc. chim. [2] **24**, 17; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 64. — (3) Jahresber. f. 1868, 497; f. 1870, 625.

schmilzt. — Wie sich aus Obigem ergiebt kann Campher in ein Camphen umgewandelt werden. Umgekehrt hat nun Riban actives linksdrehendes Camphen aus französischem Terpentinöl durch Oxydation in *Campher* übergeführt (1); diese Umwandlung erfolgt durch 15 bis 16stündiges Kochen von 100 Th. Camphen, 570 Th. Kaliumdichromat, 700 Th. Schwefelsäure und 1420 Th. Wasser am Rückflufskühler. Neben Campher entsteht dabei noch Essigsäure in beträchtlicher Menge und wie es scheint auch etwas Buttersäure, jedoch keine Phtalsäure. Erstere wird durch Destillation des Productes im Wasserdampfstrom, Waschen mit Kalilauge, Abpressen, fractionirte Destillation und Sublimation mit Kalk bei 100° gereinigt. Enthält er noch Spuren von Camphen, so reinigt man ihn durch fractionirte Sublimation, wobei man das erste Sublimat entfernt; enthält er höher siedende ölige Körper, so löst man in Salpetersäure, fällt mit Wasser und unterwirft mit Kalk der Sublimation. Der so erhaltene Campher besitzt den durchdringenden Geruch und die sonstigen Eigenschaften des gewöhnlichen Camphers, schmilzt bei 172° (corr.) und besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 13{\cdot}7^\circ$, dreht also im umgekehrten Sinn wie der gewöhnliche Campher. Er wurde in Camphersäure übergeführt, welche nach dem Umkrystallisiren bei 197 bis 198° (corr.) schmolz und das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = - 6{\cdot}5^\circ$ besafs. Der Schmelzpunkt der Camphersäure aus Laurineencampher liegt bei 187° (corr.). — In einer weiteren Abhandlung giebt Riban (2) eine Zusammenstellung der bekannten Eigenschaften der *isomeren Chlorhydrate* $C_{10}H_{16}$, HCl, bespricht namentlich das verschiedene Verhalten derselben gegen Wasser und giebt ein hierauf gegründetes Schema zur Unterscheidung derselben.

Nach R. Biedermann (3) siedet das *Gaultherylen* $C_{10}H_{16}$ (4) bei 160°. Dampfdichte = 4·74 (auf Luft bezogen). Bei der Oxydation des Gaultherylens mit Kaliumdichromat und

(1) Jahresber. f. 1858, 441; vgl. Compt. rend. **80**, 1425. — (2) Ann. chim. phys. [5] **6**, 478; Compt. rend. **80**, 1330; Bull. soc. chim. [2] **24**, 13. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1677. — (4) Ann. chim. phys. (1844) [3] **10**, 327.

Schwefelsäure wurde nur eine harzige Masse erhalten. Chlorwasserstoff wird reichlich von Gaultherylen absorbirt und besitzt das Product nach wiederholter Rectification den Siedepunkt 185°. Das farblose Destillat riecht stark campherartig.

Nach Versuchen von C. Hempel (1) liefert reines *Terpin* bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Terebinsäure, Toluylsäure und Terephtalsäure. Da die Oxydation des Terpins in viel kürzerer Zeit erfolgt, als die des Cymols unter gleichen Verhältnissen, so ist nicht anzunehmen, daſs sich zuerst Cymol daraus bilde und dieses weiter oxydirt werde. Erwärmt man Terpin mit überschüssigem Chromsäuregemisch, so tritt bald eine stürmische Reaction ein, bei der neben Wasser und Kohlensäure nur Essigsäure gebildet wird. Bei unzureichender Menge von Chromsäure aber entsteht eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche beim Verdunsten ihrer Lösung als farbloser Syrup hinterbleibt und mit Basen nur leicht lösliche Salze liefert. — Das Verhalten des Terpins gegen Salpetersäure weist darauf hin, daſs die von mehreren Chemikern bei Oxydation von Terpentinöl erhaltene Toluylsäure und Terephtalsäure aus dem Terpentinöl selbst entstand und nicht etwa in Folge einer Verunreinigung des Terpentinöls durch Cymol gebildet wurde (2).

E. Büchner (3) hat das Vorkommen von *Diphenyl* im Steinkohlentheeröl nachgewiesen. Das Diphenyl wurde abgeschieden durch Abkühlen der von 5 zu 5° zwischen 242 und 263° aufgefangenen Fractionen, Abpressen der erstarrten Masse und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Das von Büchner untersuchte Theeröl enthielt in nachweisbarer Menge keinen zwischen 170 und 200° siedenden Kohlenwasserstoff.

Diphenyl stellte A. Christomanos (4) dar durch Erhitzen von Kalium mit Phenol auf 240° und Fällen mit Wasser :



$$2\,C_6H_5\text{-}OH + K_2 = C_6H_5\text{-}C_6H_5 + 2\,KHO.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 20. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 607, Anm. (7). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 22. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 402.

Während Natrium in der Kälte nur sehr langsam auf in Benzol gelöstes Monobrombenzol reagirt, wirkt es rasch ein, wenn man die beiden Elektroden von zwei Bunsen'schen Elementen eintaucht und den positiven Pol mit dem Natrium verbindet. Zink läfst Monobrombenzol beim Erhitzen damit auf 154° unverändert, wirkt aber sofort darauf unter Bildung von Diphenyl und Bromzink ein, wenn man es als positiven Pol einer galvanischen Kette einführt. Das Diphenyl schmilzt bei 69·6° und siedet bei 238·5°. Beim Eintragen von Dinitrodiphenyl in ein erwärmtes Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure löst es sich vollständig auf und entsteht hierbei, wie es scheint, ein *Trinitrodiphenyl* $C_{12}H_7(NO_2)_3$, das beim Verdunsten der Lösung in Benzol sich in gelblichen Krystallen ausscheidet.

H. Lüddens (1) empfiehlt zur Darstellung von *Diphenyl* (2), mit Kohlensäure gemischten Benzoldampf durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes eisernes Rohr zu leiten, welches in einem gewöhnlichen Gasverbrennungsofen zur hellen Rothgluth erhitzt ist. Bei diesem Verfahren setzt sich nur sehr wenig Kohle in der Röhre ab. — Aufser dem schon bekannten *Paranitrodiphenyl* (3) entsteht beim Nitriren von Diphenyl auch *Orthonitrodiphenyl*. Zur Herstellung der beiden isomeren Mononitrodiphenyle wurde eine etwa 60° warme Lösung von 15 g Diphenyl in 60 g Eisessig mit einem nicht ganz kaltem Gemisch von 48 g rauchender Salpetersäure und 48 g Eisessig versetzt. Nach dem Auskrystallisiren des bei 113° schmelzenden Paramononitrodiphenyls befindet sich in der letzten Mutterlauge eine beträchtliche Menge der isomeren Verbindung. Letztere scheidet sich bei Winterkälte aus einer mit Wasser möglichst verdünnten alkoholischen Lösung in hellgelben, fast farblosen Krystallen aus, die nach und nach zu zolllangen, ziemlich breiten dicken Tafeln vom Schmelzp. 37° anwachsen. — Das *Dinitrodiphenyl* (Para-) (4) schmilzt nach Lüddens bei 229 bis 230°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 870. — (2) Jahresber. f. 1862, 417; f. 1866, 540; f. 1874, 408. — (3) Jahresber. f. 1874, 404. — (4) Jahresber. f. 1862, 417; f. 1874, 406.

C. Graebe (1) hat Seine (2) Untersuchung über das *Diphenylendisulfid* fortgesetzt. Graebe erhielt dasselbe als Nebenproduct bei der Darstellung von Phenylsulfid und Phenylsulfhydrat (3) durch Destillation von 1 Theil Phosphorpentasulfid mit 2 Th. Phenol (4). Die Reaction ist ziemlich lebhaft und erhält man zunächst unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein Destillat, das wesentlich aus Phenol und Phenylsulfhydrat besteht. Bei stärkerem Erhitzen treten dann Benzol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid auf. Der Retorteninhalt schäumt hierbei stark, weshalb man nur vorsichtig erhitzen darf und die Retorte anfangs nur etwa zu einem Drittel, höchstens zur Hälfte füllt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis der Retorteninhalt in eine feste schwarze poröse Masse verwandelt ist. Bei der Rectification der Producte scheiden sich aus allen über 290 bis 295° übergehenden Antheilen beim Erkalten Krystalle aus. Man vereinigt die hochsiedenden, vom Schwefelphenyl durch Fractioniren möglichst befreiten Antheile, krystallisirt aus siedendem Alkohol um und erhält durch Auswaschen des beim Erkalten Ausgeschiedenen mit Alkohol fast reines Diphenylendisulfid, das sich durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Auskochen mit Alkohol leicht reinigen läfst. Aus 100 g P_2S_5 und 200 g Phenol erhält man bis zu 5 g Diphenylendisulfid. Bei Anwendung von verhältnifsmäfsig mehr Phenol wird die Ausbeute nicht wesentlich gesteigert. Das Diphenylendisulfid krystallisirt in farblosen glänzenden, meist sehr langen Prismen, schmilzt bei 154 bis 155° und sublimirt in Nadeln. Von Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff wird es in der Kälte ziemlich leicht, von siedendem Benzol noch reichlicher gelöst. In Wasser ist es unlöslich. Aus

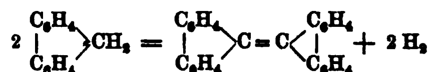
(1) Ann. Chem. **179**, 178. — (2) Jahresber. f. 1874, 410. — (3) Jahresber. f. 1867, 628. — (4) In Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie **3**, 188 ist zur Darstellung von Phenylsulfhydrat und Phenylsulfid das Verhältnifs 1 Th. Phenol und 2 Th. Schwefelphosphor angegeben. Bei Anwendung desselben erhielt Gräbe nur hochsiedende, meist schmierige Producte, so dafs man wohl annehmen darf, es liege hier ein Druckfehler vor und sollte in der Vorschrift 2 Th. Phenol und 1 Th. Phosphorpentasulfid stehen, was auch annähernd 5 Mol. Phenol auf 1 Mol. Schwefelphosphor entspricht.

der violetten Lösung in Schwefelsäure scheidet es Wasser wieder unverändert ab. Bei stärkerem Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure verwandelt sich die violette Färbung in eine braune und wird durch Wasser dann keine Fällung mehr hervorgerufen. Das Verhalten gegen Oxydations- und Reductionsmittel spricht dafür, dafs dem Diphenylendisulfid die Formel $C_6H_4\langle{}^{S}_{S}\rangle C_6H_4$ zukommt. Gegen Reductionsmittel verhält es sich wie das Schwefelphenyl und nicht wie das Diphenyldisulfid. Sowohl beim Behandeln mit Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam, wie beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird es nicht verändert; nur in letzterem Falle scheint dem Geruch nach sich eine äufserst geringe Menge Phenylsulfhydrat zu bilden. Durch Kochen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wird das Diphenylendisulfid in *Diphenylendisulfon* $C_6H_4\langle{}^{SO_2}_{SO_2}\rangle C_6H_4$ übergeführt. Schneller und bequemer gelingt die Oxydation mit Chromsäure. Man vermischt die Lösungen beider in heifsem Eisessig und vollendet die Reaction durch Kochen während kurzer Zeit. Es wurden 2 bis $2^1/_2$ Th. Chromsäure auf 1 Th. Diphenylendisulfid angewendet. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfon frei von Disulfid in annähernd quantitativer Menge aus. Aus hochsiedendem Benzol läfst es sich am Besten umkrystallisiren. Es bildet farblose Säulen oder Tafeln, ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, löst sich sehr wenig in kaltem Eisessig und Benzol, reichlicher beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure wird dadurch nicht gefärbt. Es schmilzt erst bei einer über 300° liegenden Temperatur und sublimirt und destillirt unzersetzt. Säuren und Basen gegenüber verhält es sich vollkommen indifferent. Durch Natronkalk wird es beim Glühen zerlegt, wobei hauptsächlich Benzol neben etwas Diphenyl entsteht.

C. de la Harpe und W. A. van Dorp (1) haben die bei *Einwirkung von erhitztem Bleioxyd auf Fluoren* entstehenden

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1048.

Producte untersucht. Destillirt man Fluoren $C_{13}H_{10}$ (aus Theeröl)(1) über mäſsig erhitztes Bleioxyd, so erhält man ein halbfestes, röthlich gefärbtes Product, das man zur Entfernung harziger Producte mit heiſsem Alkohol behandelt. Wird der Rückstand in einem Gemisch von Alkohol und Benzol gelöst, so krystallisiren nach einiger Zeit lange gelbe Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren bei 270° schmelzen. Der Analyse nach ist dieser Kohlenwasserstoff n($C_{13}H_7$). Wird die Mutterlauge desselben eingedampft und der Rückstand wiederholt mit zur Lösung ungenügenden Mengen Eisessig ausgekocht, so werden noch weitere Mengen dieses Körpers entfernt, während rothe compacte Krystalle zurückbleiben, welche man durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhält. Dieser Kohlenwasserstoff bildet groſse, regelmäſsig ausgebildete Krystalle von lebhaftem Glanz, schmilzt bei 182 bis 183° und siedet oberhalb 360°. Auch bei wiederholtem Umkrystallisiren behält er seine rothe Farbe bei. Die Analyse ergab die Zusammensetzung n($C_{13}H_8$). Bei Behandlung mit Pikrinsäure in weingeistiger Lösung entsteht eine in braunrothen Nadeln krystallisirende, leicht zersetzbare Pikrinsäureverbindung, welche bei 177 bis 178° schmilzt und der Analyse zufolge die Formel $C_{26}H_{16} + C_6H_3N_3O_7$ besitzt. Leitet man den Dampf des Kohlenwasserstoffs über erhitzten Zinkstaub, so entsteht neben anderen Producten Fluoren. Behandelt man ihn in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so entfärbt sich die anfangs röthlich gefärbte Flüssigkeit allmählich und entsteht ein neuer Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$, der aus einer Mischung von Benzol und Alkohol in bei 241 bis 242° schmelzenden farblosen Nadeln erhalten wird. Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs, sowie die Zusammensetzung der oben erwähnten Pikrinsäureverbindung spricht dafür, daſs der bei 182° schmelzende Kohlenwasserstoff nach der Gleichung :



(1) Jahresber. f. 1874, 414.

entsteht. Aufser den beiden bei 182 und bei 270° schmelzenden Kohlenwasserstoffen bildet sich bei Einwirkung von erhitztem Bleioxyd auf Fluoren noch ein bei 170° schmelzender Körper.

Nach Br. Radziszewski (1) entsteht bei Destillation von 1 Th. Dibenzyl mit 1/2 Th. Schwefel neben Schwefelwasserstoff *Stilben*. Man erhält daher auch bei Behandlung von phenylessigs. Baryum mit Schwefel (2) statt des zu erwartenden Dibenzyls Stilben.

C. Forst (3) hat die zur Darstellung von *Stilben* empfohlenen Methoden einer vergleichenden Untersuchung unterzogen. Bei Anwendung der Methode von Märcker (4), Erhitzen von Benzylsulfid, wurde die gröfste Ausbeute an Stilben erhalten. Die Verarbeitung des Benzylsulfids geschah in der zuletzt von Limpricht und Schwanert (5) beschriebenen Weise, und zwar wurde gleich das erste Erhitzen so lange fortgesetzt, als überhaupt noch etwas überzutreiben war, wobei ein kohliger Rückstand hinterblieb. Es wurden aus 1 1/2 Kilo etwa 450 g an flüssigem und 750 g an festem Destillat erhalten. Der flüssige Theil ergab durch einmaliges Fractioniren gegen 180 g Toluol, 105 g Chloride des Benzyls und 100 g rohes Stilben; letzteres wurde mit dem gröfseren Theile zusammen destillirt. Es resultirten nach zweimaligem Fractioniren, wobei zu Anfang noch etwas Toluol und Benzylchlorid übergegangen war, etwa 280 g zwischen 260 und 330° (vorzugsweise Stilben), 25 g zwischen 330 und 360° (vorzugsweise Tolallylsulfür), und 330 g zwischen 360 und 460° (Tolallylsulfür, Thionessal und Harz) übergehend. Aus dem zwischen 260 und 330° überdestillirten Antheil wurden 200 g reines Stilben gewonnen und durch Eindampfen der Mutterlauge und fractionirte Destillation wurden etwa 70 g Dibenzyl vom Siedep. 275 bis 280° erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist constant bei 52° schmolz. Die gesammte Ausbeute an reinem Stilben betrug etwa 9 bis 10 Proc.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 758. — (2) Jahresber. f. 1873, 375; f. 1874, 681. — (3) Ann. Chem. 178, 370. — (4) Jahresber. f. 1865, 546. — (5) Jahresber. f. 1867, 672.

von der verbrauchten Menge Benzylchlorid, was mit den Erfahrungen von Limpricht und Schwanert übereinstimmt, welche 10 Proc. vom angewandten Toluol erhalten haben. — Die von Radziszewski (1) empfohlene Methode, durch Erhitzen von phenylessigs. Baryum mit Schwefel Stilben darzustellen, hat den Vortheil, dafs man in kurzer Zeit zu einem reinen Präparat gelangt, ist aber hinsichtlich der Ausbeute weniger befriedigend. Bei Destillation von 60 g phenylessigs. Baryum mit 12 g Schwefel wurde ein festes Destillat erhalten, das bei Fractionirung nur äufserst wenig unter 300° Siedendes lieferte, wogegen sich längere Zeit eine Constanz des Siedepunktes bis 306° zeigte. Es wurden etwa 7 g reines Stilben erhalten. Der über 360° siedende Theil des Productes enthielt vorwiegend Thionessal und wenig Tolallylsulfür. — Nach der von Lorenz (2) beschriebenen Methode, nach der man Toluoldämpfe über erhitztes Bleioxyd leitet, erhielt Forst nur wenig Stilben, dagegen harzige theerartige Producte in grofser Menge. — C. Lorenz (3) bemerkt hierzu, dafs bei richtig geleiteter Operation Harze und theerartige Producte nicht auftreten. Das Product ist ein gelbes Oel, welches aus Toluol besteht, worin das Stilben und seine Nebenproducte (Ditolyl, Diphenyl, Phenanthren und Anthracen) gelöst sind. Die Condensationsproducte betragen ca. 40 bis 50 Proc. des gelben Oels. Aus 100 g Toluol erhielt Lorenz 16 bis 18 g Stilben.

C. Lorenz und M. Blumenthal (4) haben die von Lorenz (5) beschriebene, bei *Einwirkung von Salpetersäure auf* eine ätherische Lösung von *Stilben* entstehende Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_2$ mit Salzsäure auf 150° erhitzt und dabei folgende Producte erhalten: Benzoësäure, Nitrobenzol, ein mit Sauerstoff sich roth färbendes Gas und eine in Nadeln krystallisirende stickstofffreie Substanz. Wasser wirkt auf das Stilbenderivat bei 170° ebenso ein wie Salzsäure. Durch längeres Kochen mit

(1) Jahresber. f. 1873, 375. — (2) Jahresber. f. 1874, 420. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1455. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1050. — (5) Jahresber. f. 1874, 420.

Alkohol oder Erhitzen damit auf 110 bis 120° entsteht eine weingelb gefärbte Verbindung. Andere Alkohole wirken in ähnlicher Weise.

O. Žeidler (1) empfiehlt zur Reinigung von rohem *Anthracen* folgendes Verfahren. Das Roh-Anthracen wird mit Essigäther zu einem dünnen Brei angerührt, das Gemenge 24 bis 48 Stunden lang in gelinder Wärme digerirt, das Flüssige darauf abgesaugt und das Product mit kaltem Essigäther so lange ausgewaschen, als das Filtrat noch bräunlich erscheint. Man löst dann in Eisessig, wobei ein bedeutend schwerer löslicher Theil zurückbleibt, und sublimirt das auskrystallisirte Anthracen um; es schmilzt dann bei 213°. Zeidler bestätigt die Angabe von Graebe und Liebermann (2), dafs das Dibromanthracen bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wieder in Anthracen zurückgeführt wird. Auch bei Anwendung von Glycerinkalilauge verläuft die Reaction in derselben Weise. Jod wirkt auf in Benzol oder Alkohol gelöstes Anthracen nicht ein; ebensowenig gelang es, durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Anthracen in Schwefelkohlenstoff oder durch Zusammensublimiren von Jod und Anthracen ein Jodanthracen zu erhalten. Erhitzt man Anthracen in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd am Rückflufskühler, so entsteht *Anthrachinon* und zwar erhält man 70 Proc. Ausbeute, wenn man die der Gleichung



$$C_{14}H_{10} + 2\,HgO + 3\,J_2 = C_{14}H_8O_2 + 2\,HgJ_2 + 2\,HJ$$

entsprechenden Mengenverhältnisse anwendet. Ein Jodsubstitutionsproduct konnte aus der vom Anthrachinon abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit nicht erhalten werden.

A. G. Ekstrand (3) theilte eine Untersuchung über das *Reten* $C_{18}H_{18}$ (4) mit. Bei Verarbeitung der Producte der trockenen Destillation des Holzes erhält man einen Rückstand, der als Schmieröl verwandt wird. Dieser ist sehr reich an Reten,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 427. — (2) Jahresber. f. 1869, 492. — (3) Bull. soc. chim. [2] 24, 58. — (4) Jahresber. f. 1860, 475; f. 1866, 516 u. 547; f. 1867, 728 u. 604; f. 1869, 501.

welches man durch Auspressen der stark abgekühlten Masse, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren des weifsen, fast reinen Productes aus 85proc. Alkohol unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle rein erhält. Es krystallisirt in weifsen Blättchen und schmilzt bei 98·5°. Das krystallisirte Reten besitzt das spec. Gewicht 1·13, das geschmolzene und wieder erstarrte das spec. Gew. 1·08. 100 Th. kochender Alkohol (95 Proc.) lösen 69 Th., kalter nur 3 Th. Reten. Eisessig löst es leicht in der Wärme und scheidet es beim Erkalten gröfstentheils wieder ab. In Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether ist es leicht löslich, unlöslich in Wasser, ist geruch- und geschmacklos und liefert bei Einwirkung von Chlor und Brom in gewöhnlicher Temperatur Additionsproducte, die sich beim Erwärmen unter Bildung von Substitutionsproducten zersetzen. Salpetersäure reagirt kaum damit in der Kälte, leichter in der Wärme; rauchende Salpetersäure löst es auch in der Kälte und auf Zusatz von Wasser erhält man einen gelben Niederschlag, dessen Lösung in Alkohol oder Essigsäure beim Verdampfen harzige Producte hinterläfst. Eine *Verbindung des Retens mit Dinitroanthrachinon* erhält man beim Verdampfen der Lösung beider Körper in Eisessig in dunkel orangerothen kleinen Nadeln. — Die *Pikrinsäureverbindung* $C_{18}H_{18} . C_6H_2(NO_2)_3OH$ krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in orangegelben Nadeln, schmilzt bei 123°, löst sich in 5 Th. kochendem Alkohol (95 Proc.) und in 44 Th. Alkohol bei 10° und wird durch Wasser zersetzt. — Bei Behandlung des Retens in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam scheint es unverändert zu bleiben. Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·68) und rothem Phosphor auf 175 bis 200° bleibt es gröfstentheils unangegriffen; es entstehen jedoch dabei brennbare Gase, wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Beim Ueberleiten der Dämpfe von Reten über erhitztes Bleioxyd bleibt viel Reten unverändert und entsteht neben Wasser etwas Naphtalin. — Setzt man das Reten während eines Monates der Einwirkung von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur aus, so erhält man eine grünliche zähe rauchende Masse, die bei Behandlung mit kochendem Alkohol schmilzt, ohne sich zu lösen.

Wird dieses Product mit alkoholischer Kalilauge digerirt, darauf mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst, so scheidet sich beim Verdunsten des Aethers ein rother syrupöser Körper aus, der beim Erhitzen unter Chlorwasserstoffentwicklung verkohlt und einer Chlorbestimmung nach *Monochlorreten* $C_{18}H_{17}Cl$ ist. — Bei Einwirkung von Bromdämpfen auf Reten, Behandlung des Productes mit alkoholischer Kalilauge, Lösen in Aether und Verdunsten desselben erhält man einen bräunlichen Syrup, der 34·4 bis 34·6 Proc. Br enthält. — Zur Darstellung von *Dibromreten* $C_{18}H_{16}Br_2$ erwärmt man 1 Mol. Reten mit 2 Mol. Brom und Wasser auf dem Wasserbade, wäscht nachher mit verdünnter warmer Kalilauge und mit Alkohol, behandelt die graue zähe Masse mit alkoholischer Kalilauge, darauf nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Alkohol mit Aether und krystallisirt das dabei hinterbleibende weiſse Pulver aus Schwefelkohlenstoff um. Es bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 180°, löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn und ist in Aether fast unlöslich. Bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Reten, Behandlung des Productes mit kochender Kalilauge und mit Aether und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol erhält man das *Tetrabromreten* $C_{18}H_{14}Br_4$ in farblosen Prismen. Es schmilzt bei 210 bis 212°, ist unlöslich in Alkohol, löst sich wenig in Essigsäure und Aether, leichter in Ligroïn, sehr leicht in kochendem Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade 1 Mol. Reten mit 5 Mol. Brom, behandelt das Product mit Kalilauge, Wasser und Alkohol und kocht es darauf mit Aether aus, so bleibt das oben beschriebene Tetrabromreten ungelöst. Die ätherische Lösung hinterläſst beim Verdunsten einen damit isomeren Körper als harzige Masse, der in Aether und Ligroïn wenig, in Schwefelkohlenstoff dagegen sehr leicht löslich ist. Er entsteht aus dem *Tetrabromür des Dibromretens* $C_{18}H_{16}Br_2, Br_4$ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Dieses Tetrabromür des Dibromretens ist ein amorpher gelber Körper. — Beim Vermischen der warmen Lösungen von Reten und Chromsäure in Essigsäure tritt eine heftige Reaction ein und beim Erkalten

erfüllt sich die Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen. Man verdünnt mit Wasser und behandelt den Rückstand mit Sodalösung und darauf mit warmem Aether, durch welchen man eine zähe Masse entfernt. Das Ungelöste ist das Hauptproduct, das *Dioxyretisten* $C_{16}H_{14}O_2$. Wird die Sodalösung, mit der das Rohproduct behandelt wurde, concentrirt, so erhält man gelbe schuppige Krystalle, deren Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure einen flockigen Niederschlag giebt. Wird letzterer mit Alkohol bei einer Temperatur von 50° behandelt, so hinterbleibt eine braune Masse und beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbliche glänzende Schuppen aus. Durch Sättigen der Mutterlauge der zuerst ausgeschiedenen schuppigen Krystalle mit Schwefelsäure entsteht ein brauner Niederschlag, der beim Kochen mit Barytwasser sich zum Theil löst und eine gelbe Lösung liefert, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure weifse, fast unlösliche Flocken ausscheiden; aus diesem Niederschlag zieht Alkohol bei 50° die in gelben glänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung $C_{16}H_{16}O_3$ aus. Kocht man den Rückstand, der nach dem Ausziehen des Körpers $C_{16}H_{16}O_3$ hinterbleibt, längere Zeit mit concentrirtem Barytwasser, so erhält man eine braungelbe Lösung, aus welcher sich beim Versetzen mit Salzsäure ein brauner Niederschlag abscheidet, aus dem man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol farblose Nadeln der Verbindung $C_{18}H_{17}O_2$ erhält. Das *Dioxyretisten* $C_{16}H_{14}O_2$ krystallisirt beim Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung in flachen, tief orangerothen Prismen, schmilzt bei 190°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in orangerothen Nadeln und ist ziemlich löslich in Benzol und Essigsäure. 100 Th. kochender Alkohol (95 Proc.) lösen 2·2 bis 2·3 Th., in der Kälte dagegen nur 0·15 Th. Durch Chlor wird es in der Kälte nicht angegriffen, wohl aber durch Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Gewöhnliche Salpetersäure löst es beim Erwärmen unverändert, aber mit rauchender liefert es ein Nitroproduct. Schwefelsäure löst es ohne Veränderung, aber beim Erhitzen damit im Wasserbade entwickelt sich schweflige Säure und entsteht beim Erkalten eine rothe gelatinöse Masse, die beim Kochen

mit Wasser rothe krystallinische Flocken giebt. Bei längerem Kochen mit Chromsäure in Essigsäurelösung entstehen Oxydationsproducte, welche sich in Soda lösen. Durch verdünnte Kali- oder Natronlauge wird es nicht verändert, durch concentrirte aber in eine grünliche harzige Masse umgewandelt. Beim Schmelzen mit Aetzkali erhält man eine schwarze Masse, welche mit Wasser eine rothe Lösung giebt, die mit Schwefelsäure einen grünlichen Niederschlag liefert. Dieser besteht aus einem Gemenge mehrerer Körper, aus welchem Aether eine rothe zähe Masse auszieht, während der Rückstand sich in Schwefelkohlenstoff oder Benzol mit schön blauer oder grünlichblauer Farbe auflöst. Diese Lösungen hinterlassen beim Verdampfen dünne Nadeln in geringer Menge. Das Dioxyretisten löst sich schwierig in Natriumdisulfitlösung und wird daraus durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Das schon von Wahlforss (1) beschriebene „*Monobromretisten*" entspricht der Formel $C_{40}H_{31}Br_4O_5$, wird durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Dioxyretisten erhalten, krystallisirt aus Eisessig in rothen kleinen Prismen, schmilzt bei 234 bis 235° und ist wenig löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, löslicher in Benzol und Eisessig. — Beim Erhitzen von Dioxyretisten mit 10 Th. Baryt entsteht neben Wasser und brennbarem Gas ein rothes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel, aus dem kochender Alkohol einen in langen flachen farblosen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{22}H_{21}O$ auszieht, welcher bei 89 bis 90° schmilzt und in Sodalösung unlöslich ist. Durch fractionirte Destillation des rückständigen Oeles erhält man eine bei 215 bis 220° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}$. Das Dioxyretisten wird durch Behandlung mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung nicht verändert, aber beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge löst es sich theilweise und auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein grüner Niederschlag eines Hydrochinons, das sich an der Luft rasch wieder zu Dioxyretisten oxydirt. Bei Destillation

(1) Jahresber. f. 1869, 501.

des Dioxyretistens mit Zinkstaub entsteht in geringer Menge neben Reten ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ vom Schmp. 56 bis 57°, der wahrscheinlich Dibenzyl ist. — Der Körper $C_{18}H_{16}O_3$ (s. o.) krystallisirt in farblosen glänzenden Schuppen, schmilzt bei 139°, ist sehr löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und löst sich wenig in Wasser, woraus er in dünnen Schuppen krystallisirt. Die Lösung reagirt sauer. Das *Natriumsalz* $C_{18}H_{15}O_3Na$ krystallisirt in gelben Schuppen. Das *Kaliumsalz* gleicht dem vorigen. Das *Baryumsalz* $(C_{18}H_{15}O_3)_2Ba$ bildet grofse farblose Blätter. Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, mit essigs. Blei einen voluminösen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag, mit salpeters. Silber eine aus mikroskopischen Prismen bestehende Fällung. — Der Körper $C_{18}H_{17}O_2$ (s. o.) schmilzt bei 222°, läfst sich sublimiren und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Das *Natriumsalz* $C_{18}H_{16}O_2Na$ bildet grofse braungelbe Blätter und löst sich ziemlich leicht. Seine Lösung giebt mit essigs. Blei und salpeters. Silber amorphe Niederschläge. Das *Baryumsalz* bildet kleine glänzende Schuppen.

H. Heyne (1) schildert die Art der Einwirkung von Salzsäure auf Acetophenon in anderer Weise als Engler und Berthold (2) und nimmt bezüglich der Entstehung des *Triphenylbenzols* an, dafs bei dieser Reaction als intermediäres Product sich das Chlorid C_6H_5-CCl_2-CH_3 bilde, welches dann in Salzsäure und Triphenylbenzol zerfalle. — C. Engler (3) antwortet hierauf und hält auf Grund näher geschilderter Versuche Seine früheren, in Gemeinschaft mit Berthold gemachten Angaben, sowohl was den äufseren als auch den inneren Verlauf der Reaction bei Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon und Salzsäure anlangt, in jeder Beziehung aufrecht. Aus dem schon von Friedel (4) untersuchten Chlorid C_6H_5-CCl_2-CH_3 läfst sich das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 230. — (2) Jahresber. f. 1874, 449. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 394. — (4) Jahresber. f. 1868, 411.

Chlor selbst durch Kalilauge nur schwierig entfernen und kann dieses daher nicht als Zwischenglied angenommen werden. Es ist die Bildung des Triphenylbenzols aus Acetophenon als Folge einfacher Wasserabspaltung zu betrachten.

N. Zinin (1) machte weitere Mittheilung über *Lepidenderivate* (2). Das nadelförmige *Oxylepiden* geht beim Kochen mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge in das oktaëdrische Oxylepiden über. Zur Darstellung des letzteren erhitzt man 20 Th. nadelförmiges Oxylepiden mit 300 Th. Alkohol (von 95 Proc.) und etwa 15 Th. Aetznatron am Rückflufskühler (12 bis 15 Stunden lang), bis sich in der körnig gewordenen Krystallmasse mittelst des Mikroskops keine Nadeln mehr erkennen lassen. Nimmt während des Kochens die Flüssigkeit, welche sich gewöhnlich hellgelb färbt, eine dunkelbraune Farbe an, so läfst man erkalten, giefst die Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, wäscht diesen mit Alkohol und kocht ihn von Neuem mit alkoholischer Natronlauge. Aus 20 g nadelförmigem Oxylepiden erhält man etwa 15 g oktaëdrisches, das nach dem Waschen mit Alkohol, Wasser und Aether und Umkrystallisiren aus Essigsäure rein ist. Wird oktaëdrisches Oxylepiden bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so geht es vollständig in tafelförmiges Oxylepiden über; bei gemäfsigtem Erhitzen bleibt etwas der oktaëdrischen Modification unverändert. Kocht man 1 Th. oktaëdrisches Oxylepiden mit 14 Th. Essigsäure und etwas Zink, so löst sich ersteres auf und giefst man dann, nachdem man noch einige Minuten hat sieden lassen, in Wasser ein, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Uebergiefsen mit 30 Th. Aether sich nur zum Theil löst. Der Rückstand, der nur etwa 15 Proc. vom angewandten Oxylepiden beträgt, ist *Hydroxylepiden* $C_{28}H_{22}O_2$, das in Lösung Gegangene ist Lepiden. Das Hydroxylepiden reinigt man durch Waschen mit etwas Aether und Umkrystallisiren aus Essigsäure. Es bildet dünne lange flache zarte Nadeln und ist fast unlöslich

(1) St. Petersb. Acad. Bull. 20, 547. — (2) Jahresber. f. 1872, 380.

in kaltem Alkohol und Aether. In 112 Th. kochender Essigsäure löst sich nur 1 Th. Hydroxylepiden und 99 Proc. des Gelösten scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Schmelzp. 251°. Bis zu 18 Proc. Ausbeute an Hydroxylepiden erhält man durch Vermischen der Lösung von 1 Th. oktaëdrischem Oxylepiden in 42 Th. siedender Essigsäure mit dem zweifachen Volum Alkohol, Eintragen kleiner Stücke von Natriumamalgam (Na_2Hg), bis die Flüssigkeit beim Erkalten keine körnige Krystallmasse mehr absetzt, Eingiefsen in Wasser und Behandeln des gewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Aether, wobei Hydroxylepiden ungelöst bleibt, während Lepiden in Lösung geht. Bei Reduction des oktaëdrischen Oxylepidens in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam entsteht nur wenig Hydroxylepiden (0·6 g aus 10 g Oxylepiden), gleichgültig, ob man dabei neutralisirt oder alkalisch werden läfst. — Wird nadelförmiges Oxylepiden mit Zink in Essigsäurelösung behandelt, so erhält man kein in Aether schwer lösliches Product und scheint ersteres dabei vollkommen in Lepiden überzugehen. Kocht man dagegen 1 Th. nadelförmiges Oxylepiden mit 20 Th. Alkohol, fügt allmählich Natriumamalgam und Essigsäure in der Weise zu, dafs die Flüssigkeit stets neutral bleibt, decantirt nach einiger Zeit (für 10 g Oxylepiden 1½ Stunde nach Verbrauch von 150 g Amalgam) von dem krystallinischen Bodensatz, der ⅓ des Gewichtes vom angewandten Oxylepiden beträgt, ab und krystallisirt diesen aus kochender Essigsäure um, so erhält man das oben beschriebene Hydroxylepiden vom Schmp. 251°. Die von den Krystallen abgegossene alkoholische Lösung enthält Lepiden. — Das oktaëdrische Oxylepiden wird nur schwierig zu einem *Dioxylepiden* $C_{28}H_{20}O_2$ oxydirt, das mit dem durch Oxydation von nadelförmigem Oxylepiden erhaltenen Dioxylepiden isomer ist. Am Besten verfährt man zur Darstellung des ersteren in der Weise, dafs man 1 Th. oktaëdrisches Oxylepiden mit 6 Th. Essigsäure zum Sieden erhitzt, Krystalle von Chromsäure in kleinen Mengen einträgt, wobei man vor jedem neuen Zusatz das Ende der Reaction abwartet und in Wasser eingiefst, wenn alles Oxylepiden gelöst ist und auch beim Erkalten keine Kry-

stelle mehr erscheinen. Durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol erhält man weifse rhombische gestreifte perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 164°. Die Ausbeute beträgt etwa 1/8 vom angewandten Oxylepiden; das Uebrige wird zu Benzoësäure oxydirt. 1 Th. Dioxylepiden löst sich in 10 Th. kochendem Alkohol, in 4 Th. kochender Essigsäure. In Aether ist es weniger löslich als in Alkohol. Durch alkoholische Kalilauge, selbst concentrirte, wird es beim Kochen nicht verändert, wodurch es sich wesentlich von der isomeren Verbindung unterscheidet. — Wird das Dichloroxylepiden (aus Lepiden und PCl_5) bis fast zum Sieden erhitzt, so verwandelt es sich in 2 Isomere. Das eine ist sehr leicht in Aether, Alkohol und Essigsäure löslich, scheidet sich aus seinen Lösungen als weiches Harz aus und entspricht seinem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge nach dem tafelförmigen Oxylepiden; es liefert eine einbasische Säure. Behandelt man das überhitzte Dichloroxylepiden mit Aether, läfst diesen verdunsten, löst die dabei hinterbleibende harzige Masse in kochendem, etwas Aetzkali enthaltendem Alkohol, vermischt die Lösung mit viel Wasser und versetzt nach dem Filtriren mit Essigsäure, so fällt ein gelbliches bei gewöhnlicher Temperatur hartes brüchiges Harz aus. Befeuchtet man die gepulverte Substanz mit etwas Essigsäure, so erweicht das Pulver, löst sich zum Theil und plötzlich entsteht eine feste brüchige Masse, die man zerreibt und mit kleinen Mengen kalter Essigsäure auswäscht; das dabei hinterbleibende vollkommen weifse Pulver ist fast reine *Dichloroxylepidensäure* $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$. Uebergiefst man das rohe Harz mit einer genügenden Menge Essigsäure, so löst es sich leicht auf und diese Lösung trübt sich bald, indem sich ein Krystallpulver abscheidet, das mit dem durch wiederholtes Auswaschen erhaltenen identisch ist. Diese Säure krystallisirt schlecht aus Aether und Alkohol, viel besser aus Essigsäure. 1 Th. löst sich in 16 Th. kochender Essigsäure; aus der erkalteten Lösung scheidet sich die Säure nach einiger Zeit fast vollständig in rhombischen Blättchen aus. Sie schmilzt bei 182°, verliert bei stärkerem Erhitzen (ca. 200°) 1 Mol. H_2O und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen durchsichtigen,

harten spröden harzigen Masse, welche identisch ist mit dem harzigen Product, das mit Aetzkali Dichloroxylepidensäure liefert. Bei Behandlung des überhitzten Dichloroxylepidens mit Aether hinterbleibt in geringer Menge (3 bis 4 Proc.) eine wenig lösliche Substanz, die dem oktaëdrischen Oxylepiden entspricht und die Zusammensetzung eines Dichloroxylepidens $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$ besitzt. Wird dieser Körper bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so geht er in leicht lösliches Dichloroxylepiden über, welches Dichloroxylepidensäure liefert; er entsteht ferner in grofser Menge bei Einwirkung von alkoholischer Kali- oder Natronlauge auf nadelförmiges Dichloroxylepiden. Zinin bezeichnet diesen Körper als *„wenig lösliches Dichloroxylepiden“*. Zur Darstellung desselben kocht man ein Gemisch von 20 g nadelförmigem Dichloroxylepiden, 200 g Alkohol und 15 g Aetznatron so lange (20 bis 24 Stunden), bis der Bodensatz sich unter dem Mikroskop frei von nadelförmigem Dichloroxylepiden erweist; die Ausbeute beträgt 16 g. Es bildet ein körniges Pulver und erscheinen die einzelnen Körner unter dem Mikroskop als Aggregate kurzer dicker vierseitiger Prismen. In Alkohol und Aether ist es fast unlöslich und löst sich 1 Th. in 36 Th. kochender Essigsäure, die beim Erkalten nur 2 Proc. der Substanz gelöst hält. Schmp. 230°. Es ist identisch mit dem Körper, den man in kleiner Menge beim Erhitzen von nadelförmigem Dichloroxylepiden erhält. — Während das nadelförmige Dichloroxylepiden selbst bei längerem Kochen seiner Lösung in Essigsäure mit Zink nicht verändert zu werden scheint, geht das wenig lösliche Dichloroxylepiden unter diesen Bedingungen leicht in Lösung und erhält man beim Eingiefsen in Wasser einen käsigen Niederschlag, der ein Gemenge zweier Körper ist, von denen der eine sich leicht, der andere nicht in Aether löst. Wird die durch Behandlung des Niederschlages mit Aether erhaltene Lösung verdunstet und der Rückstand aus Essigsäure oder besser aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man lange, ziemlich dicke weifse Nadeln, welche die Zusammensetzung eines *Dichlorlepidens* $C_{28}H_{18}Cl_2O$ besitzen. Dieser Körper ist isomer mit dem bei Einwirkung von PCl_5 auf Lepiden entstehenden. Er schmilzt bei 166° und

ist in 12·5 Th. kochender Essigsäure, in 174 Th. kochendem Alkohol löslich. Der in Aether unlösliche Theil des bei Einwirkung von Zink und Essigsäure auf „wenig lösliches Dichloroxylepiden" entstehenden Productes ist *Hydrodichloroxylepiden* $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$, welches dem aus dem oktaëdrischen Oxylepiden entstehenden Hydroxylepiden entspricht. Es läfst sich leicht durch Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Xylol reinigen, ist in Alkohol und Aether vollkommen unlöslich, löst sich in 205 Th. kochender Essigsäure und scheidet sich daraus in flachen, ziemlich langen, bei 261° schmelzenden Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 25 Proc. vom angewandten Dichloroxylepiden. Derselbe Körper entsteht beim Kochen von „wenig löslichem Dichloroxylepiden" mit 40 Th. Alkohol und Eintragen von Natriumamalgam und Essigsäure in kleinen Mengen, bis der körnige Bodensatz in kleine Nädelchen umgewandelt ist; die Ausbeute beträgt etwa 30 Proc. Am Besten erhält man diesen Körper durch Kochen von 20 g nadelförmigem Dichloroxylepiden mit 400 g Alkohol und Eintragen von Natriumamalgam und Essigsäure, so dafs die Flüssigkeit stets sauer bleibt. Nach 2 bis 3 Stunden, während welcher Zeit man 150 bis 200 g Amalgam eingetragen, giefst man die Flüssigkeit noch heifs von dem Bodensatz ab und wäscht diesen auf dem Filter mit Alkohol und darauf mit etwas Wasser ab, kocht ihn mit 180 g Essigsäure aus, decantirt heifs ab und kocht nochmals mit der gleichen Menge Essigsäure. Der 8 bis 9 g betragende Rückstand ist fast reines Hydrodichloroxylepiden. In der von dem ungelöst Gebliebenen abgegossenen alkoholischen Lösung ist nadelförmiges Dichloroxylepiden und eine kleine Menge des isomeren Dichlorlepidens, welches mit dem aus „wenig löslichem Dichloroxylepiden" mittelst Zink dargestellten identisch ist, enthalten. Die zur Reinigung verwandte Essigsäure enthält unverändertes nadelförmiges Dichloroxylepiden und etwa 1·3 g Hydrodichloroxylepiden.

Aromatische Alkohole.

P. Spica (1) liefs ungefähr 2 Stunden lang durch 10 g Cuminalkohol einen langsamen Strom gasförmigen Chlorcyans streichen, dann erwärmte Er gelinde und überliefs die Reactionsmasse einige Stunden sich selbst. Sie wurde halbfest und bestand aus nadelförmigen Krystallen und einer öligen Substanz. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden die Krystalle fast ganz von dem mit übergehenden Oele getrennt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt. Sie bestanden aus *Carbaminsäurecumyläther* : $\left(CO^{NH_2}_{OC_{10}H_{13}}\right)$. Derselbe bildet farblose, seideglänzende, prismatische Krystalle, welche sich wenig in kaltem, reichlich in heifsem Wasser lösen, auch in Alkohol sowie Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 88 bis 89° und verflüchtigen sich über 200°. — Das mit Wasserdämpfen übergegangene Oel bestand aus einem bei 220 bis 240° siedenden, chlorhaltigen Körper (Cuminchlorid), aus unverändertem Cuminalkohol und einem bei 260° zurückbleibenden, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Theil. Aus Alkohol umkrystallisirt, gab letzterer an heifses Wasser ein wenig Carbaminsäureäther ab. Er ist eine fast farblose, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Verbindung, welche bei 105° erweicht und bei 108° schmilzt. — Die Reaction verlief nach folgender Gleichung : $2\,C_{10}H_{13}OH + CNCl = C_{10}H_{13}Cl + CO^{NH_2}_{OC_{10}H_{13}}$ (2). — Festes Chlorcyan scheint in derselben Weise zu wirken. Verläuft die Reaction bei 180° und wirkt 1 Mol. Chlorcyan auf 3 Mol. Alkohol, so entstehen Salmiak, Cuminchlorid und ein braunrothes, unkrystallisirbares Oel.

A. Popoff (3) erhielt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf *Phenylessigsäurechlorid* ein *Dimethylbenzylcarbinol* [$(CH_3)_2(CH_2 . C_6H_5)C(OH)$] in langen Nadeln, welche bei 20 bis 22° schmelzen und bei 220 bis 230° sieden.

(1) Gaz. chim. ital. 1875, 394. — (2) Jahresber. f. 1871, 462; f. 1870, 588. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 768 (Corresp.).

Ph. Barbier (1) machte weitere Mittheilung über den *Fluorenalkohol* $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}OH$ (2), welchen man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in Alkohol gelöstes Diphenylencarbonyl erhält. Der aus heifsem Benzol umkrystallisirte Fluorenalkohol bildet weifse, harte, hexagonale Lamellen, schmilzt bei 153° und liefert bei Behandlung mit wässeriger Chromsäurelösung wieder Diphenylencarbonyl. Wird er einige Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht er unter Verlust von Wasser in den *Fluorenäther* $(C_{13}H_9)_2O$ über, der ein bei 290° schmelzender harziger Körper ist. Derselbe Aether entsteht auch beim Erhitzen von Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160°. Den *Essigsäurefluorenäther* $C_{13}H_9 . C_2H_3O_2$ erhält man durch 8stündiges Erhitzen von Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Er krystallisirt in rautenförmigen Blättchen, schmilzt bei 75° und wird durch Barytwasser bei 150° verseift.

C. Forst und Th. Zincke (3) fanden, dafs Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser auf *Benzil* unter Bildung von hauptsächlich *Hydrobenzoïn* (neben einer geringen Menge feiner Nadeln, welche niedriger wie Isohydrobenzoïn schmelzen), oxalsaures Silber auf *Stilbenbromid* bei Gegenwart von Xylol (Limpricht und Schwanert) (4) unter Bildung harziger, bromhaltiger Substanzen einwirkt. Die letzteren wurden durch fractionirte Fällung der ätherischen Lösung mit Alkohol in verschiedene Körper getrennt, aus denen beim Verseifen nur Hydrobenzoïn in reichlicher Menge entstand. Die Flüssigkeit enthielt ölige, Hydrobenzoïn liefernde Substanzen, *Stilben* und einen bromhaltigen Körper, der aus heifsem Alkohol in gelben Krusten krystallisirt und bei der Verseifung viel Hydrobenzoïn und wenig Isohydrobenzoïn gab. — Forst und Zincke haben auch durch Einwirkung von Chlor auf in Chloroform gelöstes Stilben neben dem bekannten ein neues, bei 92 bis 93° schmelzendes *Stilbenchlorid* $(C_{14}H_{12}Cl_2)$

(1) Compt. rend. 80, 1896. — (2) Jahresber. f. 1874, 415. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 797. — (4) Jahresber. f. 1867, 675.

erhalten. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff entsteht ein bei 69 bis 70° schmelzendes Chlorid. Beide reagiren leicht mit Silberacetat.

C. Forst (1) hat die von Ihm (2) in Gemeinschaft mit Zincke ausgeführten Untersuchungen über *Hydrobenzoïne* ausführlicher veröffentlicht.

Phenole.

Th. Petersen (3) hält die früher von Ihm und Baehr-Predari (4) gemachten Angaben über *Dinitrochlorphenole* und *Chlorphenole* gegenüber A. Faust (5) aufrecht.

R. Fittig und E. Mager (6) haben *Orthobromphenol* dargestellt durch Ueberführen von Orthobromanilin (7) in krystallisirtes farbloses schwefels. Diazobrombenzol und Zersetzen desselben mit Wasser (8). Das gebildete Bromphenol wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, darauf aus dem Destillat durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Abdestilliren des meisten Aethers, Trocknen der concentrirten ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und zweimalige Destillation rein abgeschieden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von sehr unangenehmem und aufserordentlich anhaftendem Geruch. Siedepunkt 194 bis 195°. In Wasser ist es wenig löslich. Es erstarrt beim Abkühlen nicht. Wird es mit concentrirter Kalilauge bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt (9), so entsteht neben etwas *Brenzca-*

(1) Inauguraldissertation, Göttingen 1875. — (2) Jahresber. f. 1874, 515. — (3) Ann. Chem. 176, 186. — (4) Jahresber. f. 1873, 407. — (5) Jahresber. f. 1874, 460. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 362. — (7) Jahresber. f. 1874, 727. — (8) Die Zersetzung dieser und der analogen Diazoverbindungen mit Wasser erfolgt nur dann einigermafsen glatt und ohne Bildung von wesentlichen Mengen harziger Nebenproducte, wenn man nicht sofort bis zum Sieden, sondern langsam bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher die Gasentwicklung beginnt und dann die Zersetzung bei dieser Temperatur langsam sich beendigen läfst. — (9) Nach der Zersetzung war noch so viel Wasser

techin hauptsächlich *Resorcin*. — Das aus dem Metabromanilin (1) in gleicher Weise wie die Orthoverbindung dargestellte *Metabromphenol* ist eine völlig farblose blätterige krystallinische Masse, die sich nicht beim Aufbewahren färbt und selbst im directen Sonnenlicht sich nicht verändert. Es riecht phenolartig, aber bei weitem nicht so unangenehm wie die Orthoverbindung. Schmelzpunkt 32 bis 33°. Siedepunkt 236 bis 236·5°. In reinem Zustande erstarrt es nach dem Destilliren in kurzer Zeit. Wurster und Nölting (2), sowie Körner (3) haben das Metabromphenol schon früher, aber nur in unreinem flüssigem Zustande erhalten. Bei Zersetzung mit concentrirter Kalilauge liefert das Metabromphenol neben Brenzcatechin hauptsächlich Resorcin. — Das *Parabromphenol* (4) schmilzt nicht, wie Körner angiebt, bei 66·4°, sondern bei 64°. — Da alle drei Bromphenole mit schmelzendem Aetzkali Resorcin liefern, so ist damit bewiesen, daſs das Schmelzen mit Kalihydrat ein vollständig ungeeignetes Mittel ist, um Aufschluſs über die Zusammengehörigkeit isomerer aromatischer Verbindungen zu erhalten.

Nach E. Nölting und G. Wrzesinski (5) liefert *Parajodphenol*, welches bei 165° durch Schmelzen mit KOH glatt Hydrochinon giebt (Körner), bei höherer Temperatur *Resorcin*. — *Orthojodphenol* bildet schöne Krystalle und besitzt den Schmelzpunkt 43°.

P. Grieſs (6) hat durch Kochen von schwefelsaurem *Diazocyanbenzol* (Grieſs) (7) mit Wasser, Abfiltriren der kalt gewordenen Lösung von harzigen, braunen Substanzen und Eindampfen des Filtrats nach dem Neutralisiren mit Ammoniak *Cyanphenol* als dunkelgefärbtes, bald erstarrendes Oel erhalten. Durch Waschen mit Wasser und Destillation nach dem Trocknen wird es rein erhalten. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich

vorhanden, daſs die Masse beim Erkalten nicht hart wurde, sondern nur talgig erstarrte. — (1) Dieser Bericht : Amine, aromatische. — (2) Jahresber. f. 1874, 468. — (3) Dieser Bericht S. 336. — (4) Jahresber. f. 1874, 461 u. 469. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 820. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 859. — (7) Jahresber. f. 1869, 668.

und krystallisirt daraus in kleinen, weifsen, rhombischen Prismen. Aus heifsem Wasser scheidet es sich beim Erkalten in rhombischen Prismen ab. Cyanphenol schmilzt bei 82°, schmeckt intensiv süfs und zugleich beifsend, riecht ähnlich wie Phenol, nur schwächer. Mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden im Wasserbad erhitzt, wird es zu *Metaoxybenzoësäure* verseift.

E. ter Meer (1) erhielt nach folgender Methode reines *Nitrosophenol*. *Salzsaures Nitrosodimethylanilin* wird in kochende verdünnte Natronlauge eingetragen, die Lösung schnell abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether extrahirt. Den Aether schüttelt man mit nicht überschüssigem, verdünntem Ammoniak, sättigt die braune, ammoniakalische Lösung mit Kohlensäure, und schüttelt mit Thierkohle, bis eine abfiltrirte Probe durch eine Säure weifs gefällt wird. Das rothbraune Filtrat wird in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, der weifse, schwach gelblichgrüne Niederschlag abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Aus der intensiv gefärbten Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwach bräunlichgrünen, concentrisch vereinigten, grofsen Blättern. Die Ausbeute beträgt 35 bis 40 Proc. der theoretischen Menge. Das reine Nitrosophenol scheidet sich aus seiner heifs gesättigten, hellgrünen, wässerigen Lösung bei raschem Erkalten in fast farblosen kleinen Nadeln, bei langsamem in dendritisch verwachsenen Blättern von bräunlichgrüner Farbe aus. Beim Kochen färbt sich die Lösung braun und giebt die von Baeyer und Caro als Nitrosophenol beschriebenen (2) braunen Krystalle. Rein läfst sich das Nitrosophenol unverändert aufbewahren, unrein zersetzt es sich, schnell braun, dann schwarz werdend. Aether, Aceton und Alkohol lösen es leicht mit rein grüner Farbe, Eisessig löst schwerer, noch schwerer lösen Kohlenwasserstoffe. Wässerige Alkalien und alkalische Erden nehmen es leicht mit rothbrauner Farbe auf. Säuren fällen Nitrosophenol aus diesen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 622. — (2) Jahresber. f. 1874, 730.

Lösungen als weifse, amorphe Substanz. — *Nitrosophenolnatrium* $C_6H_4(NO)ONa + 2H_2O$ wird erhalten durch Eintragen von 1 Th. in Alkohol gelösten Natriums in eine kalte, ätherische Lösung von 7 Th. Nitrosophenol, Auswaschen des mennigrothen, amorphen Niederschlags mit Aether und Trocknen desselben im Vacuum. Aus Alkohol und Aceton krystallisirt die Verbindung in rothen, kurzen Nadeln. Wasser löst sie mit rothbrauner Farbe sehr leicht; die alkoholische Lösung ist in dicken Schichten rothbraun, in dünnen gelbgrün, die in Aceton blaugrün. Aether und Kohlenwasserstoffe lösen den Körper nicht. Bei Gegenwart von Aether wird er an der Luft oberflächlich dunkelroth und krystallinisch; trocken ist er beständig. Beim Erhitzen verpufft er. Die Lösungen sind beim Kochen beständig, auf Zusatz einer Säure (nicht Kohlensäure) scheidet sich aus ihnen Nitrosophenol ab. *Nitrosophenolkalium,* durch Fällung als amorpher, grüner Niederschlag erhalten, wird in feuchtem Zustand roth und krystallinisch. Aus Alkohol oder Aceton krystallisirt es in blaugrünen, dünnen Tafeln, bisweilen auch in rothen Krystallen. — Das grüne *Ammoniumnitrosophenol* ist unbeständig. *Nitrosophenolbaryum* wird dargestellt durch Zusatz einer concentrirten Lösung von 10 Th. Barythydrat zu einer alkoholischen Lösung von 8 Th. Nitrosophenol, Fällen mit Aether, Versetzen der sich ausscheidenden Salzlösung mit Alkohol und abermaliges Fällen mit Aether. Bei Wiederholung dieses Verfahrens erhält man einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_6H_4(NO)O)_2Ba$ hat. In Wasser ist das Salz leicht löslich und krystallisirt daraus in grofsen, rothen Nadeln.

Giefst man eine wässerige Lösung von 1 Th. salpetersauren Silbers zu einer Lösung von 1 Th. Nitrosophenolnatriums in 600 Th. heifsen Wassers, so scheiden sich in kurzer Zeit schwarzviolette Krystalle ab, welche grünen Reflex zeigen und unter dem Mikroskop rothes Licht durchlassen. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_4(NO)OAg, H_2O$. Auf ähnliche Weise werden die anderen Metallsalze als amorphe oder krystallinische, dunkelgefärbte Niederschläge erhalten. — Ein Aether des Nitrosophenols konnte

nicht erhalten werden. Bei Einwirkung von Jodmethyl auf die Alkalisalze entstehen schön krystallisirende Producte. — Die Lex'sche (1) *Reaction* beruht nach E. ter Meer nicht auf der Gegenwart von Nitrosophenol allein, sondern von einem Ueberschuſs an Phenol. Nitrosophenol giebt bei Ausführung derselben nur eine braune Farbe.

C. Jaeger (2) hat verschiedene Umsetzungen des *Nitrosophenols* untersucht. Durch *salpetrige Säure* wird es in ätherischer Lösung in Weselsky's (3) *salpeters. Diazophenol* verwandelt, welches beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid *Chinizarin* liefert. In den ätherischen Mutterlaugen finden sich geringe Mengen der gewöhnlichen Nitrophenole. — Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kalt gehaltene, ätherische Lösung von Nitrosophenol entsteht ein bei 175° schmelzendes, sublimirbares *Dichloramidophenol*, welches sich in Alkalien und Säuren löst und aus diesen Lösungen beim Neutralisiren in Nadeln ausfällt. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nicht unzersetzt destillirbar. Die in heiſsem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln besitzen eine schwach bräunliche Farbe. Als Nebenproduct bildet sich *Chlorphenol.* Nitrosophenol und concentrirte wässerige Salzsäure geben unter lebhafter Reaction neben Chlorphenol schwarze, amorphe Körper. — Uebergieſst man durch Eis gekühltes, fein zerriebenes Nitrosophenol (höchstens 1 g) mit einer frisch bereiteten Auflösung von Salzsäure in Holzgeist, so gesteht nach kurzer Zeit die braune Lösung zu einem Brei feiner Nadeln. Man dampft auf dem Wasserbad ab und destillirt im Dampfstrom. Neben einer öligen Substanz basischer Eigenschaften und neben wenig Chlorphenol ist das Hauptproduct ein krystallinisch erstarrender Körper, welcher durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Salzsäure von ersteren fast getrennt wird. Aus dem durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig gerei-

(1) Jahresber. f. 1870, 538. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 894. — (3) Siehe unten S. 425.

nigten Salz scheidet man durch Destillation mit Natronlauge *Dichloramidoanisol* $\left(C_6H_2Cl_2<{OCH_3 \atop NH_2}\right)$ ab. Es geht in schnell erstarrenden Oeltropfen mit Wasserdämpfen über, löst sich leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in bei 71·5° schmelzenden Nadeln.

In ähnlicher Weise erhält man *Dichloramidophenetol* $\left(C_6H_2Cl_2<{NH_2 \atop OC_2H_5}\right)$ in langen, farblosen Nadeln, welche bei 46° schmelzen, bei 275° unzersetzt destilliren und schon bei 100° sublimiren. Mit Wasserdämpfen ist die Basis flüchtig. Derselbe Körper entsteht auch bei Anwendung einer Auflösung von Salzsäure in alkoholhaltigem Aether. — Löst man Nitrosophenol (1) in concentrirter, überschüssiger Kalilauge, dampft ein und erhitzt einige Zeit auf 180°, so fällt Salzsäure aus der braunen, wässerigen Lösung der Schmelze *Azophenol*, welches aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt wird. Es schmilzt bei 214°, ist in Alkohol und Alkalien leicht, in Aether und heifsem Wasser schwer, in Benzol fast unlöslich. Obgleich es im übrigen sehr beständig ist, läfst es sich nicht unzersetzt sublimiren.

C. Kimich (2) beobachtet beim Zusammenstehen in der Kälte oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade eines Gemenges von 20 Th. *Nitrosophenol* mit 60 Th. essigs. Anilin lebhafte Reaction, welche von einer Farbänderung und Ausscheidung eines Krystallbreies begleitet wird. Durch Behandeln des letzteren mit verdünntem Ammoniak erhält Er eine Lösung von *Oxyazobenzol*. Dasselbe krystallisirt in orangefarbenen, bei 148° schmelzenden Prismen und besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O$. Dem in Ammoniak nicht gelösten Theil entzieht Er zunächst mit kaltem, dann mit heifsem Alkohol einen Körper, dessen Natur Er nicht zu ergründen vermag, mit wenig Benzol Schmieren und mit Toluol *Azophenin*, von der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5O$. Das Azophenin krystallisirt in Blätt-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1499. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1026.

chen und wird von starken Säuren zersetzt. Zinn und Salzsäure erzeugen daraus eine krystallinische Base. Von Interesse ist das Verhalten des Azophenins bei höherer Temperatur. Es schmilzt bei 224° und verwandelt sich zunächst in einen intermediären Körper, schliefslich in ein aus cantharidengrünen Nadeln bestehendes Sublimat. Dieses besitzt basischen Charakter und erzeugt eigenthümlich gefärbte Lösungen. — Bei der Einwirkung von essigs. *Paratoluidin* auf Nitrosophenol entstehen gleichfalls drei Substanzen. Die eine, *Oxyazotoluol*, bildet orangerothe, bei 151° schmelzende, auch in heifsem Wasser etwas lösliche Prismen. Es besitzt saure Eigenschaften und liefert ein aus orangeglänzenden Nadeln bestehendes Silbersalz. Die zweite Substanz besitzt eine gelbe Farbe und schmilzt bei 131°. Die dritte, das *Azophenin des Paratoluidins* bildet, bei 249 bis 250° schmelzende Blättchen, gleicht sehr dem Azophenin, wird aber von Wasser aus seiner violetten Lösung in concentrirter Schwefelsäure unverändert abgeschieden. Diese Lösung erleidet erst beim Erhitzen unter Farbänderung Zersetzung. Kimich constatirte bei der Einwirkung von *Nitrosodimethylanilin* auf essigs. Anilin neben anderen Körpern die Bildung von gewöhnlichem Azophenin.

A. M. Read (1) führt als Unterscheidungsmerkmale zwischen *Kreosot* und *Phenol* folgende an :

	Kreosot	Phenol
3- bis 4-faches Volum gesättigtes Barytwasser	trübe Lösung	klare Lösung; nach einiger Zeit geringer oder kein Niederschlag.
Alkoholische Eisenchloridlösung	grün	braun.
Wässerige Eisenchloridlösung	keine Reaction	blau.
Glycerin	löslich; durch Wasser wieder fällbar	löslich; durch Wasser nicht fällbar.

J. Post und H. Mehrtens (2) haben Krystallform, spec.

(1) Arch. Pharm. [3] 4, 444 aus American Journal of Pharmacy [4] 5, 290. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1549.

Gew. bei 20°, Krystallwassergehalt und Löslichkeit der genauer bekannten *Nitrophenole* untersucht. Bezüglich der Krystallformen sei auf die Abhandlung verwiesen. Das spec. Gew. wurde in Toluol (0,866 spec. Gew.), nur das der Aether in Wasser bestimmt (bei 20° C.):

Specifisches Gewicht:

Salze	Orthonitrophenol, Schmelzp. 45°	Metanitrophenol, Schmelzp. 96°	Paranitrophenol, Schmelzp. 115°
K	1·682	1·691	1·652
Ba	2·3301	2·343	2·322
Ag	2·661	—	2·652
Pb	$\{C_6H_4(NO_2)OPb\}_2O + H_2O$ 2·712	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ 2·694	$C_6H_4(NO_2)OPbOH + 2\,H_2O$ 2·682
Methyläther	Schmelzp. 265° 1·268	—	Schmelzp. 51° 1·233

Salze	α-Dinitrophenol, Schmelzp. 114°	β-Dinitrophenol, Schmelzp. 64°	Trinitrophenol, Schmelzp. 122°
K	1·778	1·757	1·852
Ba	2·489	2·406	2·518
Ag	2·755	2·733	2·816
Pb	$C_6H_3(NO_2)_2OPbOH + 2\,H_2O$ 2·817	$[C_6H_3(NO_2)_2OPb]_2O$ 2·807	Neutral 2·831
Methyläther	Schmelzp. 88° 1·341	Schmelzp. 118° 1·319	Schmelzp. 64° 1·408.

Bei den Krystallwasserbestimmungen wurden die Salze mit Wasser und Alkohol behandelt, zu feinem Pulver zerrieben und 14 Tage auf Fliefspapier unter einer Glasglocke bei 14 bis 17° liegen gelassen. Ueber Chlorcalcium blieben die Substanzen während 24 Stunden beständig, concentrirte Schwefelsäure entzog manchen Salzen Krystallwasser; dieses verloren alle beim Erhitzen im Luftbad auf 80 bis 180°.

Ka	+ H_2O	+ 2 H_2O	+ 2 H_2O
Ba	Wasserfrei	+ 2 H_2O	+ 8 H_2O
Ag	Wasserfrei	—	+ 2 H_2O
Pb	$[C_6H_4(NO_2)OPb]_2O$ + H_2O	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ Wasserfrei	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + 2 H_2O

Ka	+ H_2O	Wasserfrei	Wasserfrei
Ba	+ 4 H_2O	+ H_2O	+ 4 H_2O
Ag	+ H_2O	Wasserfrei	+ H_2O
Pb	$C_6H_3(NO_2)_2OPbOH$ + 2 H_2O	$[C_6H_3(NO_2)_2OPb]_2O$ Wasserfrei	$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$ + H_2O.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie üblich ausgeführt; bei den durch Eindampfen der Lösung sich zersetzenden Silbersalzen des Ortho-, Para- und α-Dinitrophenols wurde das in der Lösung enthaltene Metall bestimmt. Die unzersetzten Salze wurden wasserfrei gewogen.

Löslichkeitsbestimmungen:

Salze	Orthonitrophenol	Metanitrophenol	Paranitrophenol	α-Dinitrophenol	β-Dinitrophenol	Trinitrophenol
	6° / 15°	6° / 15°	6° / 15°	6° / 15°	6° / 15°	6° / 15°
K	1:6·84 / 1:4·76	1:8·29 / 1:6·15	1:21·55 / 1:13·33	1:70·31 / 1:41·54	1:61·14 / 1:47·19	1:340·46 / 1:228·17
Ba	1:108·45 / 1:70·403	1:57·57 / 1:46·62	1:97·03 / 1:75·78	1:320·5 / 1:200·9	1:604·88 / 1:558·88	1:176·55 / 1:119·88
Ag	1:907·11 / 1:725·55	—	1:475·19 / 1:303·78	1:295·99 / 1:270·03	1:309·29 / 1:288·62	1:170·09 / 1:118·09
Pb Formeln siehe oben	1:5096·63 / 1:4060·808	1:9975·53 / 1:7406·17	1:6611·07 / 1:5719·06	1:1378·88 / 1:1260·24	1:3425·54 / 1:2705·87	1:170·35 / 1:113·17
Methyläther	Unlöslich	—	1:14342·92 / 1:13928·07	1:4257·65 / 1:3362·39	Unlöslich	1:2094·44 / 1:1678·02

Um die Zunahme des sauren Charakters durch den Eintritt neuer Nitrogruppen in das Benzol festzustellen, wurde die

Menge Baryumcarbonat bestimmt, welche von entsprechenden Mengen der Phenole unter sonst gleichen Umständen zersetzt wird. Die Versuchsdauer betrug 8 Tage, die Baryumcarbonatmenge war stets 1 g, die resp. Menge Phenol in 2 l Wasser gelöst, die Temperatur die gewöhnliche Zimmertemperatur. Die Gewichte der Rückstände von kohlens. Baryum bildeten für die schwächste bis zur stärksten Säure folgende Reihe : 1) Metanitrophenol (0,6512 g $BaCO_3$); 2) Orthonitrophenol (0,4352 g $BaCO_3$); 3) Paranitrophenol (0,3951 g $BaCO_3$); 4) β-Dinitrophenol (0,3501 g $BaCO_3$); 5) α-Dinitrophenol (0,3237 g $BaCO_3$); 6) Trinitrophenol (0,2826 g $BaCO_3$).

Nach P. Weselsky (1) werden die Dämpfe der *salpetrigen Säure* von einer mit Eis gekühlten, ätherischen *Phenol*lösung reichlich absorbirt, unter Bildung von *salpeters. Diazophenol* und von *Mono-* und *Dinitrophenol* : I. $C_6H_6O + 2 N_2O_3 = C_6H_4N_2O + N_2O_5 + H_2O$; II. $2 C_6H_6O + N_2O_5 = 2 C_6H_5O(NO_2) + H_2$. Bei vorsichtigem Arbeiten in gröfserem Mafsstabe (200 g Phenol, 1 l Aether) ist die Ausbeute der theoretischen fast gleich. Wenn die salpetrige Säure nicht mehr absorbirt wird, läfst man die kalt gehaltene Flüssigkeit stehen. Nach einiger Zeit setzen sich Krystallnadeln ab, deren Bildung schon während des Einleitens begann. Die von ihnen getrennte Flüssigkeit liefert bei weiterer Behandlung neue Quantitäten salpeters. Diazophenols, durch harzige Nebenproducte verunreinigt. Dasselbe läfst sich durch Lösen in lauem Alkohol und Ausfällen mit Aether reinigen, behält aber auch dann eine schwach bräunliche Farbe. Das *salpeters. Diazophenol* ist sehr explosiv, es brennt ohne Knall ab, mit Hinterlassung von viel Kohle. Durch alkalische Flüssigkeiten, sowie durch Kochen mit Alkohol oder Wasser wird es zersetzt. Das schön krystallisirende Sulfat, $C_6H_5N_2O, HSO_4$, aus dem Nitrat durch 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und wenig Alkohol, Filtriren und Versetzen der Lösung mit Aether bis zur Trübung erhalten, ist nicht mehr explosiv und läfst sich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 98 u. 895.

bei 100° trocknen. Aus demselben erhält man mittels Chlorbaryum das explosive salzs. Salz, und aus diesem, oder aus dem mit concentrirter Salzsäure versetzten Sulfat, das gut krystallisirende Platindoppelsalz $(C_6H_5N_2OCl)_2PtCl_4$.

A. Bantlin (1) verwandelte das von R. Fittig und A. Bantlin (2) dargestellte, dem Dinitrobenzol entsprechende *Metanitrophenol* durch gelindes Erwärmen mit wenig Salpetersäure von 1·37 spec. Gew. leicht und vollständig in ein Gemenge von wenigstens zwei isomeren *Dinitrophenolen*. Das Rohproduct wird mit Wasser destillirt. — *γ-Dinitrophenol*, mit Wasserdämpfen flüchtig und leicht rein zu erhalten, krystallisirt aus Wasser in feinen, hellgelben Nädelchen (Schmelzpunkt 104°) und ist in heifsem Wasser ziemlich, in kaltem wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — *δ-Dinitrophenol* erhält man rein durch wiederholtes Umkrystallisiren des nicht flüchtigen Rückstandes aus heifsem Wasser. Es krystallisirt, wenn ganz rein, in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141°, und hat grofse Neigung, sich aus seinen Lösungen in flüssigem Zustande abzuscheiden und lange in diesem Zustand zu beharren. Die Schwierigkeit, δ-Dinitrophenol rein zu erhalten und von einem auch in der Kälte flüssig bleibenden Theil zu trennen, spricht für das Entstandensein einer dritten Verbindung, welche Bantlin nicht zu isoliren vermochte. — Rauchende Salpetersäure verwandelt *Metanitrophenol* rasch und vollständig in ein *Trinitrophenol*, von Bantlin *Isopikrinsäure* genannt. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei gleicher Behandlung von γ-, von δ-Dinitrophenol und den beim Umkrystallisiren des letzteren erhaltenen unreinen Nebenproducten. — *Isopikrinsäure* krystallisirt aus Wasser, besser aus Salpetersäure, in hellgelben, glänzenden, durchsichtigen Prismen (Schmelzpunkt 174°), welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich sind und die Haut intensiv gelb färben.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 21. — (2) Jahresber. f. 1874, 179.

H. E. Armstrong (1) verwandelte *Brom-β-Dinitrophenol* (Schmelzpunkt 76°) in *Brom-α-Dinitrophenol* (Schmelzpunkt 116°) durch Erwärmen mit Brom und Wasser auf dem Wasserbad. Erhitzen der ersteren Verbindung auf 120° während 4 Stunden veränderte dieselbe nicht. — Aus *Dibromparanitrophenol* und *Dibromorthodinitrophenol* (Schmelzpunkte 141° und 117°) erhielt Er durch Erwärmen mit Brom und Wasser unter Entwicklung wahrscheinlich eines Stickstoffoxyds dieselbe, aus Petroleumäther in gelben, sechseitigen Nadeln krystallisirende, bei 200° schmelzende Verbindung, welche beim Erhitzen von *Dibromparanitrophenol* entsteht. Aus dem Rohproduct der Einwirkung von Brom auf Dibromorthonitrophenol wurden stets geringe Quantitäten der entsprechenden Paraverbindung gewonnen.

P. T. Austen (2) erhält *nitrirte Phenetole* mittelst alkoholischer Lösung des Nitrochlorbenzols und Natriumalkoholat nach folgender Gleichung : $C_6H_3(NO_2)_2Cl + NaOC_2H_5 = C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5 + NaCl$. Er wendet die doppelte Menge des von der Gleichung verlangten Natriums an, welches Er in kleinen Stücken allmählich zusetzt. Die Flüssigkeit erhitzt sich unter Rothfärbung; Wasserstoff entwickelt sich lebhaft, und das Phenetol scheidet sich als brauner Niederschlag aus, der nach dem Verdünnen und Ansäuern abfiltrirt und unter Zusatz von Thierkohle einige Mal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird. Das so erhaltene *Trinitrophenetol* krystallisirt in bernsteingefärbten Nadeln, während *Dinitrophenetol* kleine, gelbe Nadeln bildet. *Mononitrochlorbenzol*, auf diese Weise behandelt, liefert nur *Dichlorazoxybenzol*; mit höheren Alkoholen erhielt Austen nur schwarze, schleimartige Massen. Benzylalkohol und Dinitrobrombenzol geben nicht *Dinitrobenzylphenyläther*, sondern einen schwer krystallinisch zu erhaltenden Körper, vielleicht *Dinitrodibromazoxybenzol*.

C. Wittstein (3) empfiehlt das Harz der Xanthorrhoea

(1) Chem. Soc. J. [2] **13**, 520. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 666; Sill. Am. J. [3] **10**, 104. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 272.

arborea (Acaroïdharz, Resina lutea Novi Belgii) zur *Pikrinsäuredarstellung.* Aus 10 g des gepulverten Harzes wurden bei Oxydation mit 50 g Salpetersäure von 1,16 spec. Gewicht 5 g reine Pikrinsäure gewonnen.

H. Schiff (1) fand den Siedepunkt des *Parakresols* bei 198 bis 199°.

J. Piccard (2) fand in einem *Saffransurrogat* die Kaliumverbindungen des bei 84° schmelzenden *Dinitrokresols* (Beilstein und Kreusler (3), Martius und Wichelhaus (4), Wichelhaus (5), Armstrong und Field) und eines neuen *Dinitrokresols,* welches bei 86° schmilzt und in grofsen, hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Trennung wurde vermittelst der Kalium- und Baryumsalze ausgeführt; die Salze des ersteren Dinitrokresols sind die schwerer löslichen. Die neue Verbindung liefert gelbe, schön krystallisirende Salze: das Baryumsalz ist goldgelb, das Silbersalz orangegelb, die kleinen, tafelartigen Nadeln des Kaliumsalzes zeigen in Suspension Farbe und Glanz des Jodblei's und scheinen 1 Mol. Wasser zu enthalten.

Nach H. Hlasiwetz und J. Habermann (6) liegt der *Schmelzpunkt* des *Hydrochinons,* abweichend von allen bisherigen Angaben, bei 169° und somit ist die Identität des Hydrochinons mit der *Pyrogentisinsäure* (7) nachgewiesen.

F. Tiemann (8) giebt den Schmelzpunkt des reinen *Brenzcatechins* in Uebereinstimmung mit Fittig (9) zu 102° an.

A. Baeyer (10) theilt eine neue Methode der *Brenzcatechindarstellung* aus *Guajacol* mit. Als letzteres (Siedepunkt 200°) kam der bei 200 bis 205° übergehende Theil rheinischen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1201. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 685. — (3) Jahresber. f. 1866, 360. — (4) Jahresber. f. 1869, 454. — (5) Jahresber. f. 1874, 176. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 684. — (7) Jahresber. f. 1874, 901. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 510. — (9) Jahresber. f. 1870, 720, Anm. (1). — (10) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 153.

Buchenholztheerkreosots zur Verwendung. Das Guajacol spaltet sich unter dem Einflufs trockenen Jodwasserstoffgases bei 195 bis 200° momentan und ganz glatt in *Brenzcatechin* und *Jodmethyl*. Die Operation wird unterbrochen, wenn sich rothe Streifen an den Wandungen des Gefäfses zeigen und sobald die Entwicklung von Jodmethyl aufhört. Der Rückstand wird nun fractionirt und das bei 220 bis 250° Uebergegangene aus Benzol umkrystallisirt. Aus 1 kg Buchenholztheerkreosot erhielt Baeyer 46 g ganz reinen Brenzcatechins. Er schreibt die Geringfügigkeit der Ausbeute der Anwesenheit flüssiger Phenole zu, welche aus dem unreinen Guajacol stammen und das Brenzcatechin in Lösung halten. Er ist überzeugt, bei Anwendung reinen Guajacols nahezu die theoretische Menge Brenzcatechins zu gewinnen. Baeyer empfiehlt die Methode, bei welcher das Jod nicht verloren geht, besonders beim Arbeiten in gröfserem Mafsstabe.

Nach R. Fittig und E. Mager (1) läfst sich das *Brenzcatechin* am Besten durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzol reinigen. Es ist darin in der Wärme beträchtlich leichter löslich als das Resorcin und krystallisirt daraus beim Erkalten in völlig farblosen, stark glänzenden, breiten Blättern. Schmelzpunkt 104°. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig.

Nach R. Fittig und E. Mager (2) erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von *Resorcin* (3) in Benzol zuweilen sehr grofse, prachtvoll ausgebildete, rhombische Säulen, die ganz wie Salpeter- oder Harnstoffkrystalle aussehen.

A. Fitz (4) giebt folgende Methode zur Darstellung des *Dinitrosoresorcins*: Zu 1 Mol. Resorcin, in der 50fachen Menge Wassers gelöst und bis 0° abgekühlt, werden 2 Mol. Essigsäure, dann etwas mehr als 2 Mol. in Wasser gelöstes salpetrigs. Kalium zugesetzt. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des grünlich gefärbten, sauren Kalisalzes des Dinitrosoresorcins, vielleicht mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 365. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 365. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 469. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 631.

freiem Dinitrosoresorcin gemengt, aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit. Nach circa 1/4 Stunde giefst man die Masse in 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure. Freies Dinitrosoresorcin scheidet sich in gelblichen Flocken ab; nach einstündigem Stehen filtrirt man, wäscht gut aus und krystallisirt aus Wasser oder besser aus heifsem 50procent. Alkohol um. Die Lösung färbt sich durch Oxydation stark braun. Beim Erkalten fällt die Substanz in gelblichgrauen oder gelblichbraunen, glänzenden Krystallblättchen aus, die bei 100° nur wenig an Gewicht verlieren, bei 115° verpuffen. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, leichter löslich in den heifsen Lösungsmitteln. Aus heifsem Alkohol fällt Dinitrosoresorcin amorph. Es ist unlöslich in Aether und Benzol. Die heifsen Lösungen oxydiren sich an der Luft sehr leicht. Die Analysen führten zu der Formel $C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$. Eine Wasserbestimmung läfst sich nicht ausführen. Die Ausbeute nach diesem Verfahren erreicht 80 Proc. der theoretischen. Das Dinitrosoresorcin ist eine ziemlich starke Säure; es treibt Kohlensäure aus Carbonaten und aus Acetaten theilweise Essigsäure aus. Seine Salze sind amorph, ausgenommen das saure Kali-, Natron-, Ammoniak- und Kalksalz. Zur Darstellung des sauren Natronsalzes übergiefst man Dinitrosoresorcin mit etwas Wasser, fügt die zur Lösung nöthige Menge Natronlauge zu und leitet längere Zeit Kohlensäure ein; das Salz scheidet sich als schwerlösliches, dunkelgrünes, krystallinisches Pulver ab. *Dinitrosoresorcinammoniak*, $C_6H_2(NO)_2(OH)(ONH_4)$, ist ein grünlichbraunes, das entsprechende Kalisalz ein hellgrünes, schwerlösliches, krystallinisches Pulver. Die übrigen Salze werden aus dem sauren Natronsalz durch Fällung mit Metallsalzen erhalten. Es giebt Chlorbaryum einen amorphen grünen, in verdünnter Essigsäure löslichen Niederschlag; Chlorcalcium einen grüngrauen, krystallinischen, in Wasser schwerlöslichen, in verdünnter Essigsäure löslichen Niederschlag, salpeters. Silber eine graue, flockige Fällung, essigs. Blei einen braunrothen, flockigen, schwefels. Kupfer einen braunrothen, schwefels. Zink einen flockigen, salpeters. Quecksilberoxydul einen braunrothen, schwefels.

Eisen einen blaugrünen Niederschlag. Eisenchlorid giebt anfangs eine tiefgrüne Färbung, dann einen dunkelgrünen Niederschlag. Die neutralen Salze der Alkalien sind leicht löslich, die übrigen neutralen und basischen Salze sind amorphe, schwerlösliche Niederschläge. Durch Salpetersäure, selbst durch ganz verdünnte kalte, erhält man aus dem Dinitrosoresorcin stets *Trinitroresorcin;* Ferridcyankalium und übermangans. Kalium oxydiren es höher, resp. verbrennen es. Dagegen läfst sich die neue Nitrosoverbindung durch Zinn und Salzsäure ungemein leicht zu *Diamidoresorcin* reduciren. Das sich stark braunfärbende salzs. Salz wird zweckmäfsig in das beständigere Sulfat verwandelt, welches sich schon beim Zusatz von Schwefelsäure, schneller durch Alkohol, in nur schwach gefärbten Krystallnadeln ausscheidet. Seine Formel ist $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2 . SO_4H_2 + 1^1/_2 H_2O$. Bei 100° verliert es sein Wasser. Das durch Alkalien in Freiheit gesetzte Diamidoresorcin bräunt und zersetzt sich an der Luft sofort. Eisenchlorid ruft eine schön blaue, rasch in schmutzigbraun übergehende Färbung hervor. — Mit Essigsäureanhydrid, mit Anilin, Alkohol und Eisessig, mit alkoholischer Salzsäure, beim Erwärmen mit Resorcin und conc. Schwefelsäure oder Eisessig bildet das Dinitrosoresorcin braune, harzartige Substanzen. Seine alkoholische Lösung wird durch salpetrige Säure etwas tiefer gelb gefärbt, doch bleibt die Substanz unverändert.

H. Salkowski (1) beobachtete gelegentlich einer Wiederholung der von Griefs (2) ausgeführten Nitrirung der Orthonitrobenzoësäure ein *Baryumsalz der Styphninsäure* mit nur 1 Mol. Krystallwasser. Es bildet kleine, schön orangefarbene, selbst in siedendem Wasser fast unlösliche Schüppchen.

R. Benedikt (3) erhielt bei der Destillation des *Morins* ein drittes isomeres Morin, *Paramorin*, neben *Resorcin*. Das Morin wurde in Partieen von 1 bis 2 g, mit 4 bis 5 Th. Sand gemischt, aus kurzen Knieröhren destillirt. Das Destillat beträgt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 637. — (2) Jahresber. f. 1874, 684. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 605.

nach dem Verjagen des Wassers 25 Proc. des angewandten Morins. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser kann das *Resorcin* der Mutterlauge durch Aether entzogen werden, während das *Paramorin* $C_{12}H_8O_5$, beim Erkalten der Lösung in langen, verfilzten, schwach gelben Nadeln krystallisirt, welche durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Blutkohle gereinigt werden. Die schwach gelben, wolligen Nadeln sind geschmacklos, schmelzen beim Erhitzen und sublimiren zum Theil unzersetzt. Sie reduciren alkalische Kupferlösung, färben Eisenchlorid nur wenig und lösen sich in Schwefelsäure ohne Farbenänderung. Paramorin löst sich in siedendem Wasser und in Aether sehr leicht (Morin nicht), in Alkalien mit sattgelber Farbe. Es krystallisirt ohne Krystallwasser; aus seiner alkoholischen Lösung fällt alkoholisches Bleiacetat nur geringe Mengen eines Bleisalzes (Unterschiede von Morin). Mit Weselsky's Reagens (1) giebt es einen gelben Nitrokörper, mit Natriumamalgam *Resorcin* oder ein *Diresorcin* : $O\Big\langle\begin{matrix}C_6H_3(OH)_2\\ |\\ C_6H_3(OH)_2\end{matrix} + H_4 =$ $2\,C_6H_6O_2 + H_2O$. Das Paramorin entsteht bei der Destillation des Morins nur in geringer Menge; das Hauptproduct ist *Resorcin.* — Nach Benedikt sind die wolligen Krystalle, mit denen sich *Morin* beim Erhitzen überkleidet, unzersetztes Morin.

Nach F. Tiemann und B. Mendelsohn (2) ist das im *Holztheerkreosot* sich findende *Kreosol* ein *Dimethylbrenzcatechin* oder *Homoguajacol.* Durch Darstellung der Kaliumverbindung gereinigt, wurde es durch CH_3J in bei 214 bis 218° siedendes *Methylkreosol* übergeführt. Letzteres ist eine wasserhelle, specifisch schwere Flüssigkeit, nicht unangenehmen Geruchs, in Wasser und verdünnten Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (1 Kreosol, $2^1/_2$ Permanganat, 150 Wasser) wird das Methylkreosol in *Dimethylprotocatechusäure* übergeführt. In den in Kalilauge unlöslichen

(1) Jahresber. f. 1870, 629; f. 1871, 728 — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1186.

Theilen des Kreosots konnte auch Methylkreosol nachgewiesen werden.

R. Biedermann und A. R. Ledoux (1) erhielten aus *salpeters. Mesidin* durch Behandeln mit salpetriger Säure eine Lösung von *salpeters. Diazomesitylen*. Ohne sich mit der Isolirung des letzteren, dessen wässerige Lösung mit Aether-Alkohol keinen, mit Natronhydrat einen orangegelben Niederschlag giebt, zu befassen, haben Sie die Lösung destillirt. Unter lebhafter Gasentwicklung geht mit den Wasserdämpfen *Mesitol* über, das theils schon im Kühlrohr, theils in der Vorlage beim Abkühlen erstarrt. Theerige Massen, scheinbar Nitroproducte des Phenols, bleiben zurück, besonders wenn zu lange salpetrige Säure eingeleitet wurde. Die Ausbeute ist nicht immer gut. Das Mesitol (2) entsteht auch, entgegen den Angaben von Fittig und Hoogewerff (3), beim Schmelzen von *mesitylensulfos. Kalium* (H. Rose) (4) mit Kaliumhydroxyd neben einem Körper, der mit grofser Wahrscheinlichkeit *Oxymesitylensäure* ist. Bei der Destillation der mit Schwefelsäure angesäuerten Schmelze mit Wasser geht das *Mesitol* mit Wasserdämpfen zuerst über. Die schwerer flüchtige Säure wird dem Destillationsrückstand mit Aether entzogen. Die Ausbeute an Phenol wurde nicht verbessert beim Arbeiten nach Fittig und Hoogewerff's Angaben (andauerndes Erhitzen des mesitylensulfos. Kaliums mit Kali in Glasgefäfsen auf 285°). — Das *Mesitol* $C_9H_{11}OH$ riecht stark phenolartig, ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich, schwimmt auf Wasser, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und krystallisirt dabei in sehr schönen, langen, weifsen Nadeln vom Schmelzp. 68 bis 69° und Siedepunkt 215 bis 220°. (Das *Xylenol* von Fittig und Hoogewerff, aus mesitylensulfos. Kalium beim Erhitzen mit Kalihydrat, schmilzt bei 70 bis 73° und siedet bei 216 bis 217°). Es löst sich leicht in fixen Alkalien und wird daraus durch Salzsäure kry-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 57. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 250. — (3) Dieselben hatten bei diesem Procefs *Xylenol* erhalten; Jahresber. f. 1869, 418. — (4) Inauguraldissertation, Göttingen 1870.

stallinisch gefällt. In Ammoniak und Alkalicarbonaten ist es unlöslich. — Nitroderivate zu erhalten gelang nicht. — Mesitol und Brom vereinigen sich in essigs. Lösung zu *Monobrommesitol*, das, durch Wasser weifs und flockig gefällt, aus Alkohol in feinen, seideglänzenden, bei 80° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Fittig und Hoogewerff's Phenol war möglicherweise *Xylenol*; es lieferte mit Brom ein Dibromid vom Schmelzpunkt 176°, welches Biedermann und Ledoux aus Ihrem Mesitol nicht erhalten konnten.

R. Schiff (1) untersuchte das *Nitrosothymol* $C_{10}H_{13} . NO_2$; zu seiner Darstellung werden 40 g Thymol in 27 g verdünnter Kalilauge gelöst, mit einer Lösung von 40 g salpetrigs. Kali's in 18 bis 20 l Wasser übergossen und 60 g conc. Schwefelsäure durch 1 l Wasser verdünnt unter Umrühren zugefügt. Der entstehende gelbe, krystallinische Brei liefert nach dem Filtriren, Abpressen, Auswaschen, Umkrystallisiren aus Benzol, Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und öfterem Umkrystallisiren aus Chloroform Nitrosothymol in kleinen, bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform sind. Es wird von Alkalien mit rother Farbe, von conc. Schwefelsäure ohne Veränderung aufgenommen. Die Alkaliverbindungen, schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzbar, krystallisiren beim Verdunsten der Lösungen im Vacuum in dunkelgelben Nadeln. Nitrosothymol giebt mit Bleisalzen eine gelbe, mit Salzen von Calcium eine gelbrothe, von Kupfer eine hellgrüne, von Zink eine gelbweifse, von Cadmium eine rothgelbe, von Silber eine tiefrothe Fällung. Durch Behandeln des Kaliumsalzes mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erhält man den bei 110° schmelzenden *Nitrosothymolbenzoyläther*, aus Alkohol oder Chloroform in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirend. Ferricyankalium führt Nitrosothymol in alkalischer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Eintritt der gelben Farbe in *Nitro-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1500; Gaz. chim. ital. 1875, 481.

thymol über, welches aus Alkohol in bei 137° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Conc. Salpetersäure giebt *Dinitrothymol;* Zinn und Salzsäure geben ein in schönen Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz. Eine heifs gesättigte Lösung dieses Salzes giebt beim Eingiefsen in ein kleines Volum eiskalten Wassers *salzs. Amidothymol,* kleine weifse Krystalle, die sich, ebenso wie das freie Amidothymol bei gewöhnlicher Temperatur, bei 210 bis 215° unter Braunfärbung zersetzen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Kochsalz und Eis gekühlte Lösung von Nitrosothymol in Aether und Verdunsten des letzteren durch einen Luftstrom entsteht unter heftiger, plötzlicher Reaction Dinitrothymol. Setzt man der zur Entwicklung der salpetrigen Säure dienenden Salpetersäure etwas Salzsäure hinzu, so bildet sich das schneeweifse, krystallinische *salzs. Diazothymol.* Das *schwefelsaure Diazothymol* zersetzt sich bei 120 bis 121°. Amidothymol verhält sich gegen salpetrige Säure wie Nitrosothymol.

E. Paternò (1) findet, dafs das *Methylthymol* (aus natürlichem Thymol) durch concentrirte kochende Chromsäuremischung nicht, in essigsaurer Lösung jedoch zu *Thymochinon* oxydirt wird. Derselbe stellte aus natürlichem Thymol, Bromäthylen und alkoholischem Kali *Aethylenthymol* dar: bei 99° schmelzende, weifse Tafeln. Aus *Cymothymol* konnte eine entsprechende Verbindung nicht erhalten werden.

Läfst man nach Landolph (2) *Anethol* (50 g) eine Stunde lang mit (300 g) Salpetersäure von 13° B. kochen, wäscht das Product mit Wasser und verdünnter Sodalösung und destillirt es, so erhält man 18 bis 20 Proc. eines Oeles, welches ungefähr zu gleichen Theilen aus *Anisaldehyd* und *Aniscampher* besteht. Man trennt beide durch Schütteln mit Natriumdisulfit und Aus-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 440 (Corresp.); Gaz. chim. ital. 1875, 13. — (2) Compt. rend. 81, 97. Das Anethol stellte Landolph durch Rectificiren von russischem Anisöl dar und gewann dabei 90 Proc. eines bei 226 bis 230° siedenden Productes.

waschen der entstandenen Krystalle mit Alkohol und Aether. Beim Verdunsten hinterläfst der letztere den *Aniscampher* oder das *Anetholhydür* $C_{10}H_{16}O$ als ein auf Wasser schwimmendes Oel von starkem Camphergeruch und dem Siedep. 190 bis 193°. Mit Salzsäure giebt es keine gut definirte Verbindung, bei der Oxydation entsteht Anissäure. Seine Bildung wird durch die Gleichung



$$2\,C_{10}H_{12}O + 2\,H_2O + O = C_{10}H_{16}O + C_8H_8O_3 + C_2H_4O_2$$

angedeutet. — Erhitzt man Anethol in Antheilen von 4 bis 5 g mit alkoholischer Kalilösung von 10° B. 18 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 185°, so entstehen Condensationsproducte. Nach dem Abdestilliren des Alkohols setzt man zu dem Rückstand $^1/_3$ Wasser hinzu und entzieht durch Aether das noch vorhandene Anethol. Man wiederholt die Extraction mit Aether nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure (um vorher an das Kali gebundene Substanzen zu entfernen), dampft dann ein und destillirt den Rückstand im Dampfstrome. Es geht hierbei ein Körper über, welcher sich schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst und beim Verdunsten dieser Lösungsmittel als Oel zurückbleibt. Nur durch 2 bis 3stündiges Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° und sehr langsames Erkaltenlassen (1 bis 2 Tage) erhält man die Substanz krystallisirt. Sie besitzt die Formel eines Aethers des Anisalkohols $C_{16}N_{18}O_3$. Die Krystalle sind bei 87° schmelzende klinorhombische Tafeln, auf deren Ebene die Bissectrix der optischen Axen senkrecht steht. Die Ebene der optischen Axen schliefst mit der Axe des Prisma's einen Winkel von etwa 20° ein. Durch 6stündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhält man daraus den Körper $C_{20}H_{22}O_3$ als zähe, durch Wärme leicht zersetzbare Masse. Der Rückstand von der Destillation im Dampfstrom, welcher mindestens die Hälfte des Ganzen beträgt, aber bei hinreichender Concentration der Kalilösung und Dauer des Erhitzens auch das einzige Reactionsproduct sein kann, bildet einen sehr spröden, bei 65° schmelzenden Körper, dessen Analyse der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ entsprach.

Das von Tiemann und Haarmann (1) früher als Aethylvanillin aufgefafste *Spaltungsproduct des Coniferins* durch Emulsin ist nach einer weiteren Untersuchung von F. Tiemann (2), welche die völlige Verschiedenheit des synthetisch dargestellten Aethylvanillins (3) mit dem ersteren ergab, in anderer Weise zu interpretiren, nämlich als ein Alkohol $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\C_3H_4OH\end{cases}$, dem Er den Namen *Coniferylalkohol* giebt. Für das Vorhandensein des Phenolhydroxyls spricht zunächst die Bildung von Salzen. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* des Spaltungsproductes können krystallisirt erhalten werden, wenn man Lösungen desselben in verdünnter Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und vermindertem Druck langsam verdunsten läfst. Uebergiefst man das noch ölförmige Spaltungsproduct mit starkem Ammoniak, so erstarrt es sofort zu einer hellgelben, strahlig-krystallinischen Masse, dem *Ammoniaksalze;* die wässerige Lösung desselben hinterläfst beim Stehen an der Luft, unter Entweichen des Ammoniaks, schöne Krystalle der ursprünglichen Verbindung, verhält sich also wie die Ammoniakverbindungen anderer Phenole. Aus einer Lösung des Coniferylalkohols in verdünntem Weingeist wird durch Bleiacetat und Ammoniak ein *Bleisalz* in weifsen amorphen Flocken gefällt. Für die Phenolnatur des Körpers spricht ferner das Verhalten gegen Salpetersäure, durch welche er je nach den Bedingungen vollständig zerstört oder in Pikrinsäure übergeführt wird [vgl. dagegen (3)], sowie das Verhalten gegen Oxydationsmittel, welche nur sehr schwierig einwirken. Die beiden anderen noch denkbaren Formeln $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\CO\ .\ C_2H_5\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\C_2H_4\ .\ COH\end{cases}$ sind abzuweisen, weil nach der ersten bei der Oxydation Vanillinsäure und nicht Vanillin zu erwarten

(1) Jahresber. f. 1874, 519. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1127. — (3) Dieser Bericht : Aldehyde.

wäre und weil nach der zweiten das Spaltungsproduct die ihm nicht zukommenden Eigenschaften eines Aldehyds zeigen müfste. Nach obiger Formel, die vielleicht in $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\CH{=}CH{-}CH_2\,.\,OH\end{cases}$ aufzulösen ist, stände der Coniferylalkohol in naher Beziehung zum Eugenol $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\C_3H_5\end{cases}$, welches daraus auch in der That beim Schmelzen mit Kali oder beim Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam zu entstehen scheint (1).

E. Paternò und M. Fileti (2) haben aus Phenol und Benzylalkohol *Benzylphenol* ($C_6H_5CH_2C_6H_4OH$) dargestellt. 36 g Phenol und 40 g Benzylalkohol wurden in 140 g Eisessig gelöst und nach und nach $1^1/_2$ Vol. eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und conc. Schwefelsäure zugegeben. Auf der braunen Flüssigkeit scheidet sich allmählich ein blau fluorescirendes Oel ab, welches erst mehrmals mit Wasser gewaschen, dann mit Alkali aufgenommen wurde. Die alkalische Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgezogen; die einzelnen Partieen hinterliefsen ölige Substanzen. Der letzte Auszug hinterliefs Oeltropfen, welche nach 1 bis 2 Tagen krystallinisch erstarrten; die abgeprefsten und umkrystallisirten Krystalle erwiesen sich als Benzylphenol. Aus den ersten Aetherauszügen konnten Krystalle nicht erhalten werden; bei der Destillation unter vermindertem Druck ging ein fluorescirendes, gelbliches Oel über. P. und F. haben auch versucht *Cuminylphenol* $C_3H_7C_6H_4CH_2C_6H_4OH$ aus Phenol und Cuminalkohol durch Schwefelsäure darzustellen; Sie erhielten ein bei 300° (700 mm Druck) siedendes Oel.

M. Wassermann (3) hat über die Constitution des *Eugenols* (4) gearbeitet. Je 60 g Nelkenöl wurden mit einer Lösung

(1) Diese Beziehung ist in einer im nächsten Bericht zu besprechenden Arbeit von Tiemann (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 52) durch Ueberführung von Eugenol in Vanillin nachgewiesen worden. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 381. — (3) Ann. Chem. 179, 366. — (4) Jahresber. f. 1858, 252; f. 1863, 352; f. 1866, 372, 373, 618; f. 1871, 622.

von 20 g Kalihydrat in 200 g Wasser behandelt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und das erhaltene salicylsäurefreie Eugenol nach Scheuch (1) destillirt. Der Siedepunkt lag bei 246°. Specifisches Gewicht bei 0° = 1·0779, bei 18°·5 = 1·0630. Auf Pflanzenfarben reagirt es nicht. Es reducirt selbst beim Kochen nicht alkalische Kupfer-, wohl aber ammoniakalische Silberlösungen schon beim Zusammenstehen. Durch Chromsäuremischung wird Eugenol quantitativ zu Kohlensäure, Essigsäure und Wasser oxydirt. — Wassermann erhielt auch *Aethyleugenol* $C_{12}H_{16}O_2$ (2) durch Erhitzen von Eugenolkalium und Aethylbromür auf dem Wasserbad am aufsteigenden Eiskühler. Das Bromür tropfte langsam zu. (50 Eugenol, 17 Kalihydrat, 40 Wasser, 33 Aethylbromür.) Es wurde bis zum Verschwinden des Geruchs nach Aethylbromür erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Der ausgeschiedene Aether wurde nochmals mit Kalihydrat und Wasser behandelt und über Chlorcalcium getrocknet. Aethyleugenol siedet bei 252° (713 mm Druck) oder 254° (760 mm Druck). Spec. Gew. bei 0° = 1·0260, bei 18°·5 = 1·0117. Es läfst Pflanzenfarben unverändert. Beim Destilliren polymerisirt sich ein Theil und bleibt bei 258° bräunlich, harzartig zurück. Durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man bei 125° schmelzende, bei höherer Temperatur sublimirbare Blättchen der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_2$. — Bei Oxydation mit 2 Th. Kaliumdichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 8·5 Th. Wasser liefert Aethyleugenol Essigsäure und Aethmethoxybenzoësäure : $C_{12}H_{16}O_2 + O_4 = C_{10}H_{12}O_4 + C_2H_4O_2$. Nebenbei entsteht Aethylaldehyd und eine geringe Quantität eines krystallisirenden, nach *Vanille* riechenden und unter Wasser schmelzenden Körpers. 1 Th. Aethyleugenol, in 5 Th. Eisessig gelöst, mit 2 Th. Kaliumdichromat auf dem Wasserbad während sieben Tage erhitzt, giebt gleichfalls *Aethmethoxybenzoësäure* $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)CO_2H$. Die Oxydationsflüssig-

(1) Jahresber. f. 1858, 852. — (2) Compt. rend. 46, 220.

keit wird, nach dem Verdünnen und Filtriren, mit Aether, und dieser dann mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen; den Oxydationsniederschlag kocht man mit Kalilauge aus. Die beiden alkalischen Lösungen geben beim Ansäuern einen dunkelgelben, voluminösen Niederschlag, der, aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, weiſse, nadelförmige Krystalle liefert, die in Aether und Alkohol leicht, in heiſsem Wasser schwer, in kaltem unlöslich sind. Sie bestehen aus der erwähnten Aethmethoxybenzoësäure vom Schmelzp. 195°, und Erstarrungsp. 185°. Bei vorsichtigem Erhitzen sind sie sublimirbar. Mit 39procentiger Jodwasserstoffsäure auf 120° bis 135° erhitzt, giebt Aethmethoxybenzoësäure Protocatechusäure, Brenzcatechin und Kohlensäure. Hiernach ist wohl die Stellung der Seitenketten im Eugenol 1, 3, 4 (C_3H_5 bei 1). — Ein gut charakterisirtes Bromadditionsproduct vermochte Wassermann mit Hülfe einer ätherischen Eugenollösung so wenig wie Cahours (1) zu erhalten. Beim Einwirken von Brom auf siedendes Aethyleugenol entstand das obenerwähnte Polymere. Wurde Aethyleugenol wie das Eugenol mit Brom behandelt, so erstarrte nach beendigter, heftiger Einwirkung die Flüssigkeit krystallinisch. Mit schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser gewaschen und aus heiſsem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die seideglänzenden, unzersetzt sublimirbaren Nadeln bei 80°. In Aether sind sie leicht löslich und aus Alkohol durch Wasser als nach und nach erstarrendes Oel fällbar. Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}Br_3O_2$. Durch 3tägiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit angeätztem Zink, Abdestilliren des Alkohols, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt Wassermann groſse, rhombische Prismen, welche blau und rosa fluorescirten, bei 48° schmolzen und bei 38° wieder erstarrten. Sie waren in Aether löslich. Ihre Zusammensetzung war $C_{12}H_{15}BrO_2$, sie bestanden also aus *Bromeugenoläthyläther*:



$$C_6H_2Br\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_5\\CH{=}CHCH_3\end{cases}$$. Das Brom lieſs sich weder durch Silber-

(1) Jahresber. f. 1858, 272.

acetat, noch durch Kaliumacetat, noch durch Kaliumalkoholat, wohl aber durch nascenten Wasserstoff, aus 3procentigem Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Erhitzen entwickelt, eliminiren.

J. Stenhouse und E. Groves (1) stellten durch Einwirkung von *Chlor auf Pyrogallol* in Eisessig *Mairogallol* $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ und *Leucogallol* $C_{15}H_{10}Cl_{10}O_{12}$ oder $C_{18}H_{10}Cl_{12}O_{14}$ dar. Ersteres erhält man wie folgt: 5 g Pyrogallol, mit 10 cbcm Eisessig zu einem Brei angerührt, werden, mit kaltem Wasser gekühlt, der Einwirkung eines raschen Chlorstromes unterworfen. Die Krystalle lösen sich, scheiden sich indeſs nach einiger Zeit aus der dunkel gefärbten Lösung wieder aus, um sich dann abermals zu lösen. Sobald die Flüssigkeit hellorangegelb wird, erwärmt man 20 Minuten hindurch auf 70°, wobei Chlorwasserstoff und Kohlensäure entweichen. Man kühlt ab, setzt 3 cbcm concentrirte Salzsäure hinzu, leitet 1 Stunde lang einen langsamen Chlorstrom hindurch und läſst 24 Stunden stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden am besten im gleichen Gewicht trockenen Aethers gelöst und dasselbe Gewicht Eisessig zugefügt: beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich Mairogallol in gut ausgebildeten, orthorhombischen Prismen aus. Sie sind farblos und glänzend. Sie wurden von W. J. Lewis (2) gemessen. Sie sind in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich; heiſses Benzol löst sie wenig, Aether und heiſser Alkohol lösen sie leicht. Durch längeres Kochen mit Wasser lösen sie sich unter Zersetzung. Jodwasserstoff greift Mairogallol nur schwer an; aus heiſser Salpetersäure von 1·45 spec. Gew. läſst es sich umkrystallisiren; conc. Schwefelsäure zersetzt es erst beim Erhitzen unter Salzsäureentwicklung. Verdünnte Alkalilaugen und Ammoniaklösungen nehmen es mit gelbbrauner Farbe auf; durch Säuren wird es aus diesen Lösungen nicht ausgeschieden. Mairogallol schmilzt unter vorheriger Bräunung bei ungefähr 190°. Sten-

(1) Ann. Chem. 179, 235; Chem. Soc. J. [2] 13, 704, 711. — (2) Ann. Chem. 179, 244.

house und Groves geben für seine Entstehung die Gleichung: $4 C_6H_6O_3 + 24 Cl_2 + 10 H_2O = C_{18}H_7Cl_{11}O_{10} + 6 CO_2 + 37 HCl$. — Um *Leucogallol* darzustellen, werden 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig auf obige Weise mit Chlor in der Kälte gesättigt, dann 5 cbcm concentrirter Salzsäure zugefügt und ein rascher Chlorstrom durch das Gemisch geleitet. Kohlensäure und Salzsäure entweichen; das Gemisch erstarrt zu einer krystallinischen, orangefarbenen Masse. Nachdem diese einige Stunden gestanden, wobei sie sich bräunt, wird sie abgepreßt, zerrieben und mit reinem Benzol gewaschen. Die Menge dieser Rohsubstanz beträgt 70 bis 150 Proc. des verwendeten Pyrogallols (die Löslichkeit des Leucogallols in Essigsäure nimmt bei geringer Temperaturerhöhung erheblich zu). Zur Reinigung wird dieselbe in möglichst wenig trockenem, alkoholfreiem Aether gelöst, die filtrirte Lösung mit $^1/_3$ ihres Volumens Benzol versetzt und der Aether im trockenen Luftstrom verdunstet. Das Leucogallol scheidet sich in Krystallkrusten ab, die mit Aether (1 Th.) und Benzol (3 Th.) gewaschen und dann noch zwei bis drei mal auf dieselbe Weise umkrystallisirt werden. Die Verunreinigungen enthalten Mairogallol. Leucogallol bildet kleine farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich bei 98° gelb färben und bei 104° unter Entweichen von Salzsäure und Wasser zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Einige Zeit bei 100° erhitzt, erleidet es ähnliche Veränderung; die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich; die Lösungen sind sehr zersetzlich. Es ist unlöslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in kochendem Benzol, löslicher in Aether. Aus Benzol krystallisirt es in mikroskopischen Blättchen. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (1·45) bildet sich Chlorpikrin, aber keine Oxalsäure. Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen zersetzend unter Salzsäureentwicklung. Seine wässerigen Lösungen werden durch Alkalien gelb, durch Ammoniak gelbbraun gefärbt; Säuren wirken im ersten Fall entfärbend, im zweiten Fall scheiden sie nach dem Erhitzen der Lösung braune Flocken aus.

A. W. Hofmann (1) erkannte in dem *Eosin*, einem rothen Farbstoffe, das Kaliumsalz eines *Tetrabromfluorescëins* oder eines *Dibromresorcinphtalëins*. Es ist ein braunrothes, mit metallisch grün schimmernden Flächen durchsetztes Pulver und in Wasser, sowie Alkohol löslich. Die verdünnte Lösung zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz. Eosin zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Als Rückstand bleibt Kohle, gemischt mit Bromkalium. Beim Destilliren mit Zinkstaub entstehen reichliche Mengen Benzol. Die wässerige Lösung scheidet bei Zusatz einer Säure eine ziegelrothe, amorphe Substanz ab, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig löst, aber nur aus letzterem sich umkrystallisiren läfst. So erhält man schwach gelb gefärbte Prismen der Formel $C_{20}H_8Br_4O_5$ (bei 100° getrocknete Substanz). Diese Säure giebt eine prachtvolle Baryumverbindung $C_{20}H_6Br_4O_5Ba$. Sie bildet wohlausgebildete, schwerlösliche, goldgrünschimmernde Krystalle. Das Silbersalz $C_{20}H_6Br_4O_5Ag_2$, aus dem Ammoniaksalz erhalten, ist dunkelroth, amorph. — Durch Reductionsmittel wird die Kaliumverbindung rasch entfärbt. Neben Wasserstoffaddition findet theilweiser Ersatz von Brom statt. — Die Lösung der Kaliumverbindung färbt sich beim Kochen mit Kaliumhydroxyd schwarzviolett, dann schwarzgrün, endlich schwarzbraun. Zusatz von Säure fällt nach längerem Kochen eine nicht krystallisirbare, gelbbraune Substanz; dem saurem Filtrat von derselben wird mit Aether ein *Dibromresorcin* $C_6H_4Br_2O_2$ entzogen. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es bei 92° bis 93° schmelzende Nadeln, welche in Ammoniak und Natronhydrat löslich und durch Säuren daraus fällbar sind. Sie geben mit Eisenchlorid eine schmutzigbraune Färbung. Die oben erwähnte gelbbraune Substanz liefert beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure neben anderen Körpern *Nitrophtalsäure*. — Mit Salzsäure zerfällt das Eosin bei 150°. — Durch Bromirung von in Eisessig gelöstem Fluorescëin erhielt Hofmann den aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 62; Dingl. pol. J. 215, 449; Monit. scientif. [3] 5, 355.

Eosin durch Säuren abgeschiedenen Körper : $C_{20}H_{12}O_5 + 4 Br_2 = C_{20}H_8Br_4O_5 + 4 HBr$.

A. Baeyer (1) theilt einen Versuch mit, der erlaubt, in wenigen Minuten die Abstammung des *Eosins* festzustellen. Schüttelt man dasselbe unter gelindem Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam, so entfärbt sich die rothe Flüssigkeit sehr bald unter Bildung farblosen *Fluorescins*. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt einen Tropfen Chamäleonlösung zu, so wird die Flüssigkeit durch Bildung von *Fluorescëin* im auffallenden Lichte undurchsichtig grün.

J. Dépierre (2) giebt Notizen über Löslichkeitsverhältnisse des Eosins. Es ist löslich in 2·6 Th. kalten, in 2·2 Th. kochenden Wassers, in 11 Th. kochenden Weingeists. 1 g pro 1 l liefert noch eine sehr lebhafte Rosafarbe. Die kalte, wässerige und die durch Gummi verdickte Lösung färben einfach und gleichmäfsig. Auf Baumwolle giebt Eosin, gefärbt oder gedruckt nach der bei Anilinfarbstoffen üblichen Methode, gegen Wasser und Licht unächte Nüancen.

R. Biedermann (3) versuchte *Oxymercaptane* mittelst Reduction von Amidosulfosäurechloriden und darauffolgende Umwandlung in die Diazoverbindung darzustellen. Aus dem Schmidt-schen salzsauren *Amidophenylmercaptan* (4) stellte er die freie, nach Champignon riechende Basis dar und leitete in die Lösung ihres schön krystallisirenden, salpetersauren Salzes salpetrige Säure. Der entstehende orangerothe, amorphe Körper wurde auch aus salzsaurem Amidophenylmercaptan und salpetrigs. Silber erhalten. Er giebt mit Alkalien rothe, leicht zersetzliche Salze; das Baryumsalz hat wohl die Formel $C_6H_4{<}{}^{O}_{S}{>}Ba$. — Mit Platinchlorid bildet salzsaures Amidophenylmercaptan ein mattgelbes, pulverförmiges Doppelsalz der Formel $[C_6H_4NH_2, HCl]_2S_2Pt, PtCl_4$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 147; Monit. scientif. [3] **5**, 395. Referate über Eosindarstellung vgl. Monit. scientif. [3] **5**, 395; Chem. News **32**, 198. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 506. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1674. — (4) J. pr. Chem. **110**, 223.

P. Weselsky (1) mischte verdünnte, wässerige Lösungen von *Phloroglucin* und *Anilin- resp. Toluidinnitrat* mit wässerigem, salpetrigsaurem Kali und erhielt zinnoberrothe Niederschläge, die aus Alkohol in rothen Warzen krystallisirten. Aehnliche morgenrothe, unter dem Pistill grünen Metallglanz annehmende Krystalle erhielt Er beim Mischen weingeistiger Lösungen von *Diazoamidobenzol* und *Phloroglucin*. Aus ihren alkalischen Lösungen werden sie durch Säuren abgeschieden.

Dianin (2) erhielt *Oxynaphtilen* $C_{20}H_{12}O$ durch Destillation von *β-Dinaphtol* mit Phosphorsäureanhydrid in langen, gelben Nadeln. Die Pikrinsäureverbindung, $C_{20}H_{12}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3HO$, wird durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt.

Nach C. Liebermann (3) liefert das bei 128° schmelzende *Nitronaphtol* ein aus heifsem Wasser in orangerothen Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz und ein, glänzend rothe Nadeln bildendes Baryumsalz $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 3 H_2O$. Letztere Krystalle werden bei 110° braunroth mit grünem Flächenschimmer; Erwärmen mit verd. Salzsäure zersetzt sie nur langsam. Durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure erhielt Er aus diesem Nitronaphtol *Phtalsäure*, durch Lösen in viel absolutem Alkohol, Zusatz des doppelten der berechneten Menge starker Salpetersäure und Aufkochen das bei 138° schmelzende *Dinitronaphtol*, und zwar sofort rein, bei quantitativer Ausbeute. Seine Identität mit dem gewöhnlichen Dinitronaphtol wurde durch Vergleichung der Ammoniak- und Kalksalze festgestellt. Das letztere, nach Martius (4) $3 H_2O$ enthaltend, giebt schon im Exsiccator unter Rothwerden Wasser ab und wird nach wochenlangem Stehen wasserfrei.

F. Fuchs (5) empfiehlt folgende Darstellungsmethode für *Nitrosonaphtol*: Eine Lösung von 60 g Naphtol in verdünnter, 40 g Kalihydrat enthaltender Kalilauge wird mit circa 18 l Wasser verdünnt, nach dem Abkühlen auf 10 bis 5° eine Lö-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 967. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 166 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 689. — (4) Jahresber. f. 1867, 721. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 625.

sung von 70 g salpetrigs. Kali's zugesetzt und hierauf unter Umrühren 85 g Schwefelsäure in 1 l Wasser zugefügt. Es setzt sich bald ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag ab, der nach 24 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wird. Eine schwarze, harzige Masse bleibt ungelöst; durch nochmaliges Umkrystallisiren wird der Körper vollständig von derselben getrennt. Das so erhaltene Product wurde durch fractionirte Krystallisation aus Benzol in zwei isomere Nitrosonaphtole zerlegt. — I. *Gelbes Nitrosonaphtol*, $C_{10}H_6(NO)(HO)$, ist in Benzol leicht löslich und entsteht in reichlicherer Menge. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet es gelbgrüne bis grüne Nadeln; aus alkalischer Lösung wird es durch Säuren rein schwefelgelb gefällt. In Holzgeist, Aceton, Alkohol, Eisessig ist es leicht, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroleum, heifsem Wasser schwerer, in kaltem Wasser fast nicht löslich. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus gefällt; längeres Kochen mit Wasser zersetzt es nicht; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich ein wenig. Salpetrige Säure hat in der Kälte keine Einwirkung; mit alkoholischem Kali bildet es auch bei längerem Kochen nur ein Kalisalz. Dieses Nitrosonaphtol schmilzt und zersetzt sich bei 145 bis 150° und verpufft schwach beim Erhitzen. Sein Staub reizt zum Niesen. — II. *Weifses Nitrosonaphtol* entsteht neben dem vorhergehenden in geringer Menge in schmutzig weifsen oder bräunlich gefärbten Nadeln. Nach dem Krystallisiren fällt es aus alkalischer Lösung durch Säuren rein weifs. Es ist leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Holzgeist, schwer in Chloroform, heifsem Benzol und Toluol; schmilzt und zersetzt sich bei 175 bis 185°. — F. Fuchs stellte folgende Salze der gelben Modification dar: *Nitrosonaphtolkalium*, $C_{10}H_6(NO)OK$. Nitrosonaphtol wird in wässeriger Kalilauge gelöst, das überschüssige Kalihydrat durch Kohlensäure neutralisirt, die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es kann auch durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Kali erhalten werden, wobei es sich in grünen, metallglänzenden

Blättchen abscheidet, die sich in Wasser leicht, schwerer in Alkohol lösen. Getrocknet sind dieselben im durchfallenden Licht gelbroth; die Oberflächenfarbe liegt zwischen Kupferroth und Messinggelb. In concentrirter Kalilauge sind sie unlöslich. — *Nitrosonaphtolnatrium* bildet stark glänzende, im auffallenden Licht rothbraune, im durchfallenden gelbrothe, in Wasser und Alkohol leicht, in concentrirter Natronlauge unlösliche Prismen. — *Nitrosonaphtolammonium* krystallisirt in grünen, metallglänzenden, feinen Nadeln. In ammoniakfreiem Alkohol und an der Luft zersetzt es sich. — *Nitrosonaphtolbaryum*, $(C_{10}H_6(NO)O)_2Ba + 2 H_2O$, scheidet sich als krystallinischer Niederschlag beim Versetzen einer heifsen, ammoniakalischen Lösung von Nitrosonaphtol mit Chlorbaryum in glänzenden Blättchen von bronzefarbener Oberfläche und schmutzig gelbrother Körperfarbe aus. Es ist stark dichroïtisch (gelbgrün und purpurroth) und schwer löslich in Wasser, sowie unlöslich in Alkohol. — *Nitrosonaphtolsilber* wird durch Fällen der heifsen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als braunrother, pulveriger, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag erhalten. — *Nitrosonaphtolblei* krystallisirt in kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen, welche aus dunkelbraunen, kleinen, doppeltbrechenden Nadeln bestehen. Durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure gehen beide Nitrosonaphtole in das *Dinitronaphtol* vom Schmelzpunkt 137 bis 138° über. Ferridcyankalium führt das gelbe Nitrosophenol in das bei 127° schmelzende *Nitronaphtol*, das weifse Nitrosonaphtol, wiewohl schwieriger und nur bei Anwendung gröfserer Mengen von Ferridcyankalium, in einen bei 164° schmelzenden, gelbe Nadeln bildenden Körper über, wohl das *Nitronaphtol* von Andreoni und Biedermann (1). Oxydationen mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure blieben resultatlos. — *Nitrosonaphtolmethyläther*, $C_{10}H_6(NO)OCH_3$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhalten, krystallisirt in dünnen, gelbgrünen Nadeln; dickere,

(1) Jahresber. f. 1873, 441.

weniger gut ausgebildete Krystalle zeigen eine dunkelstahlblaue Oberflächenfarbe. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 95°. — *Nitrosonaphtoläthyläther* bildet dünne, grüngelbe, stark glänzende, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 101°, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — *Nitrosonaphtolbenzoyläther* (1), aus dem Natriumsalz durch Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Aceton und Chloroform in gelben, kurzen, dicken Nadeln. In Wasser und Alkohol sind sie fast unlöslich. Sie zersetzen sich bei 140 bis 150° in Benzoësäure und einen schwarzen, bei 169 bis 170° schmelzenden Rückstand. — *Nitrosonaphtoldibromid*, $C_{10}H_6Br_2(NO)(OH)$, durch Versetzen einer Lösung von Nitrosonaphtol mit Brom erhalten, bildet bei 144 bis 145° schmelzende, perlmutterglänzende, weiſse Blättchen, welche sich leicht in Aceton und Aether, schwer in Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff, Petroleum oder Wasser lösen. Alkalien regeneriren daraus Nitrosonaphtol, concentrirte, kalte Säuren greifen es nicht an. — Mit *Anilin giebt Nitrosonaphtol* in alkoholischer Lösung einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper; in Eisessig wirken Anilin und Nitrosonaphtol unter Bildung verschiedener Substanzen auf einander ein; das Hauptproduct hat die Formel $C_{22}H_{16}N_2O$, löst sich in concentrirten Säuren mit violetter Farbe und wird daraus durch Ammoniak orangefarbig gefällt. In Benzol, Chloroform, Aceton ist es mit rother Farbe löslich und krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in feinen Nadeln, welche Cantharidenschimmer und getrocknet gelbrothe Farbe und lebhaften Perlmutterglanz zeigen. Es schmilzt bei 180 bis 181° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Entwicklung röthlicher Dämpfe, die nach *Cyanphenyl* riechen. — Aus essigs. *Paratoluidin und Nitrosonaphtol* wurde als Hauptproduct ein Körper ($C_{24}H_{20}N_2O$) erhalten, der bei 120 bis 125° schmilzt und kleine, braunrothe, oktaëdrische Krystalle bildet. Er verhält sich analog dem Anilinkörper. —

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1022.

Methyl- und Aethyläther des Nitrosonaphtols geben mit essigs. Anilin ähnliche Reactionen wie Nitrosonaphtol. — Fuchs hat auch aus β-Naphtol *β-Nitrosonaphtol* dargestellt. Das Rohproduct (siehe α-Verbind.) wurde getrocknet, mit Petroleumäther ausgezogen und dieser verdunstet. Das so erhaltene β-Nitrosonaphtol bildet braune oder rothe, nadelförmige Krystalle. Aus einer heifsen Mischung von Benzol und Petroleumäther krystallisirt es in grofsen, an beiden Enden zugespitzten, glänzenden, schwarzbraunen Prismen vom Schmelzp. 110°. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn ist es leicht zu reinigen. Aus der grünen alkalischen Lösung wird es durch Säuren als rothgelber Niederschlag abgeschieden.

E. Linke (1) hat durch Schmelzen der Kalisalze der α- und β-Anthracenmonosulfosäure (siehe diese) mit Kalihydrat *α- und β-Anthrol* dargestellt. Die aus der Schmelze durch Säuren ausgeschiedenen Producte (α-Anthrol : braunschwarz, amorph, β-Anthrol : dunkelgrün, amorph), werden in Aether gelöst, filtrirt und wird die Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre verdunstet. Nach öfterer Wiederholung dieser Operation werden die Anthrole aus alkoholischer Lösung durch luftfreies Wasser in fast farblosen Krystallen abgeschieden. Das Auswaschen wird in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. *α-Anthrol* bildet stark glänzende hellgelbe Nadeln, zuweilen auch Plättchen, ist in Aether, Alkohol, Benzol sowie Alkalien leicht, in Chloroform weniger, in Wasser nicht löslich. Er zersetzt sich bei 250° ohne zu schmelzen; beim Kochen mit Wasser oder der alkalischen Lösung entsteht ein dunkelbrauner Körper. *β-Anthrol* krystallisirt in gelblichen Säulen und ist in Alkohol, Aether, Benzol schwerer löslich wie α-Anthrol. Seine Lösungen oxydiren sich an der Luft unter Bildung eines dunkelgrünen Körpers. Es zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beide Anthrole geben mit Brom Bromproducte, mit concentrirter Schwefelsäure Sulfosäuren.

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 227.

A. Claus und Willgerodt (1) stellten *Oxyanthrachinondinitrophenyläther* dar durch Erhitzen von *Oxyanthrachinonkalium* mit *Dinitrophenylchlorür* und aus Alizarinkalium auf dieselbe Weise *Alizarindinitrophenyläther*.

C. Willgerodt (2) giebt eine Methode an zur annähernd quantitativen *Trennung von Alizarin und Oxyanthrachinon*, welche darauf beruht, daſs Alizarinkalium in Alkohol unlöslich, Oxyanthrachinonkalium dagegen darin löslich ist. Man zieht die *neutralen* Salze mit Alkohol aus, bis dieser eine braunviolette Färbung annimmt.

Nach C. Liebermann und H. Troschke (3) schmilzt *Alizarin* (aus Alizarinamid) bei 275°, nach A. Claus und Willgerodt (4) (aus Oxyanthrachinon und technischem Alizarin) bei 289 bis 290°.

C. Liebermann und H. Troschke (5) studirten die Einwirkung von *Ammoniak auf Alizarin*. Letzteres wurde nach folgendem Verfahren gereinigt. Durch warme Natronlauge wird Alizarin von Anthrachinon und Purpurin getrennt. Kohlensäure schlägt aus der Lösung Alizarinnatron nieder, das aus diesem erhaltene Alizarin wird noch mehrere Male in gleicher Weise behandelt und dann durch Kochen mit Barytwasser von Monooxyanthrachinon getrennt. Das zurückbleibende Alizarinbaryum liefert reines Alizarin. — Das Ammoniak lieſsen Sie entweder einige Stunden zwischen 150 bis 200°, odere längere Zeit bei 100° auf Alizarin einwirken. Bei Anwendung nicht sehr concentrirter Lösungen entsteht fast nur *Alizarinamid*, $C_{14}H_6\begin{cases}NH_2\\OH\\O_2\end{cases}$, welches aus der purpurnen Lösung in rothbraunen Flocken fällt und durch Lösen in Barytwasser von Alizarin und Spuren eines zweiten Reactionsproductes getrennt wird. Aus Alkohol umkry-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 530. — (2) Dingl. pol. J. 217, 238; Inauguraldissertation, Freiburg 1875; Am. Chemist 6, 225; Monit. scientif. [3] 5, 807. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 381, Anm. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 351. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 379.

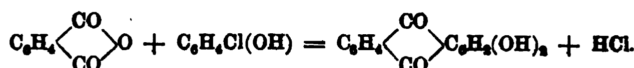
stallisirt bildet es braune, metallglänzende Nadeln, die bei 250 bis 260° schmelzen und vorsichtig erhitzt sublimiren. Alkalien und Erden lösen es reichlich mit Purpurfarbe; die durch Kohlensäure leicht zersetzbare Baryumverbindung hat die Formel $(C_{14}NH_8O_3)_2Ba$. Salpetrige Säure führt das Alizarinamid in heifser alkoholischer Lösung in *Oxyanthrachinon* über, nach Ihnen über 285°, nach A. Claus und Willgerodt (1) [aus einer Alizarinpaste dargestellt] über 300° schmelzend (2). Verdünnte alkalische Lösungen des Amids sind beim Kochen beständig, beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht, jedoch schwierig, Alizarin. Sehr glatt wird das Amid in letzteres durch gewöhnliche Salzsäure bei 250° verwandelt (siehe Alizarin), die ziemliche Mengen des Amids beim Kochen aufnimmt. — Wirkt unter obigen Bedingungen concentrirtes Ammoniak auf flockig-gefälltes Alizarin, so bildet sich neben gelöst bleibendem Alizarinamid auch *Alizarinimid-Ammoniak,* welches sich in dunklen Krystallnadeln abscheidet. Bei 120° getrocknet oder mit verdünnter Salzsäure erwärmt, geht diese Verbindung unter Verlust von Ammoniak in *Alizarinimid* $C_{14}H_7NO_3$ über. Letzteres ist in Ammoniak kaum löslich; heifse verdünnte Alkalien lösen es mit Purpurfarbe, Säuren fällen es wieder roth-flockig. Das Baryumsalz ist dunkelviolett und unlöslich. — *Chrysophansäure* giebt nach Liebermann und Troschke mit Ammoniak eine darin mit Purpurfarbe lösliche und eine krystallisirte, unlösliche Verbindung. — Vgl. Skraup (3), Schützenberger u. Paraf (4), Stenhouse (5).

C. Nienhaus fand (6), dafs beim Durchleiten von *salpetriger Säure* durch eine Lösung von *Alizarin* in concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig, oder durch allmählichen Zusatz von Kaliumnitrit zu dieser Lösung, neben *Anthrachinon Anthrachinonsulfosäure* entsteht : $2 C_{14}H_8O_4 + 4 NO_2H + SO_4H_2 =$

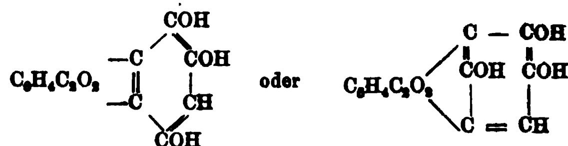
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 531. — (2) Jahresber. f. 1871, 545; f. 1872, 665. — (3) Jahresber. f. 1874, 899. — (4) Jahresber. f. 1861, 707; f. 1862, 496. — (5) Jahresber. f. 1864, 540. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 774 (Corresp.).

$4\,NO_3H + C_{14}H_8O_4 + C_{14}H_7O_4 . SO_3H + H_2O$. In einem gewissen Stadium giebt die Lösung mit Natronhydrat die Monooxyanthrachinonreaction. — *Purpurin* wurde in derselben Weise behandelt : ein Uebergang in Alizarin war nicht zu constatiren; die hochrothe Alkalireaction ging bald in eine weinrothe über (*Purpuroxanthin*).

A. Baeyer und H. Caro (1) behandelten das bei 218° siedende *Chlorphenol* nach der zur Bereitung des Phenolphtaleïns gegebenen Vorschrift (2) mit *Phtalsäureanhydrid* und Schwefelsäure. Bei niederer Temperatur tritt keine Reaction ein, bei 160° bildet sich ein nicht näher beschriebenes, farbloses, *gechlortes Phtalsäurechlorid*, das in Kalilauge unlöslich ist. Bei 200°, unter den zur Bildung von Oxyanthrachinon nöthigen Bedingungen, entsteht nicht etwa gechlortes Oxyanthrachinon, sondern *Chinizarin* :



Ferner verwandelten Sie das *Chinizarin* in *Purpurin* durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140° (de Lalande.) Es sind hiernach nur folgende Constitutionsformeln für das Purpurin möglich :



C. Liebermann und O. Fischer (3) stellten *Purpurinamid* durch Erhitzen von *Purpurin mit wässerigem Ammoniak* während einiger Stunden bei 150° dar. Aus der durch Säuren in Flocken ausfällbaren Lösung wird es von Purpurin durch Barytwasser getrennt, wieder mit Säure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet braungrüne, metallisch glänzende Nadeln

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 152. — (2) Jahresber. f. 1874, 541. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 974.

der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_4$. — Durch salpetrige Säure wird es in das *Dioxyanthrachinon* übergeführt, welches Schützenberger (1) im Krapp fand und *Purpuroxanthin* nannte. Es giebt bei der Oxydation Oxalsäure, Phtalsäure und harzige Producte. — *Acetylpurpuroxanthin*, $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$, bildet bei 183 bis 184° schmelzende Nadeln. Purpuroxanthin läfst sich amidiren. — Liebermann und Fischer reducirten auch Alizarin mit Zinnchlorür und erhielten *Monooxyanthrachinon*. Das Alizarin wird übrigens dabei hauptsächlich in sein Wasserstoffadditionsproduct übergeführt.

P. T. Cleve (2) beschreibt ein *α-Dioxynaphtalin*, welches von den beiden bisher bekannten von Darmstädter und Wichelhaus (3) und von Groves (4) verschieden ist. Dasselbe entsteht aus der α-Diazonaphtalinsulfosäure (5) durch Kochen mit Wasser, Eindampfen der Lösung und Schmelzen mit einem Ueberschufs von Kalihydrat und wird der angesäuerten Lösung der Schmelze durch Aether entzogen. Die bräunliche und prächtig grün fluorescirende, ätherische Lösung hinterliefs beim Verdampfen das Phenol als bräunliche, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht gereinigt werden konnte. Durch Sublimation wurde ein kleiner Theil (der gröfsere verkohlt) in Gestalt benzoësäureähnlicher Blättchen erhalten, welche bei 220° noch nicht schmolzen und den allgemeinen Geruch der Phenole besafsen. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{10}H_6(OH)_2$. Dieses zweiatomige Naphtol löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen, verstümmelten, farblosen Prismen aus. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und kochender Essigsäure, sehr schwer in Toluol. Die ätherische Lösung ist farblos, aber von schwacher, bläulicher Fluorescenz; an der Luft nimmt sie eine röthliche Farbe an. Die wässerige Lösung reducirt beim Kochen alkalische Silber- und Kupferlösungen. Mit Salzsäure

(1) Jahresber. f. 1870, 1246. — (2) Bull. soc. chim. [2] 24, 506. — (3) Jahresber. f. 1869, 977. — (4) Jahresber. f. 1873, 509. — (5) Dieser Bericht: Sulfosäuren, aromatische.

getränktes Tannenholz wird nach dem Befeuchten mit der Lösung des α-Dioxynaphtalins am Lichte grünlich. Das α-Dioxynaphtalin löst sich leicht in Alkalien; die Lösungen färben sich an der Luft schnell durch Sauerstoffaufnahme. Die ammoniakalische Lösung wird zuerst roth, dann braun und hinterläfst beim Verdunsten eine harzige, fast schwarze Masse, welche sich in Wasser theilweise zu einer intensiv emerald-grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. — Ein anderes, das *γ-Dioxynaphtalin*, entsteht aus der γ-Amidonaphtalinsulfosäure. Es schmilzt schon unter 100°. Bezüglich der Betrachtungen über die Stellung der Hydroxylgruppen im α- und γ-Dioxynaphtalin verweisen wir auf die Abhandlung.

C. Liebermann und O. Fischer (1) haben aus *Chrysophansäure* durch Destillation mit Zinkstaub *Methylanthracen* erhalten, welches aus alkoholischer Lösung in grofsen farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 199 bis 200° erhalten wird. Nach Ihnen hat die *Acetylchrysophansäure*, Schmelzp. 202 bis 204°, die Formel $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$, die Chrysophansäure selbst $C_{14}H_5 . CH_3 . O_2 . (OH)_2$.

C. Liebermann und F. Giesel (2) wiesen nach, dafs die aus Aloë entstehende *Chrysamminsäure* kein Derivat der Chrysophansäure, sondern ein solches des *Chrysazins* $C_{14}H_8O_4$, und zwar ein *Tetranitrochrysazin* $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ ist. Durch Erwärmen mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung wurde chrysammins. Kali in *Hydrochrysammid* übergeführt, dessen Formel nicht (Schunck) (3), Liebermann und Gräbe) $C_{14}H_{12}N_4O_6$, sondern $C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$ ist. Die Ausbeute an Hydrochrysammid betrug 72 bis 82 Proc. der theoretischen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte breiige Lösung des schwefels. Hydrochrysammids, Eintragen der kirschrothen Flüssigkeit in abgekühlten Alkohol, Abfiltriren der gefällten braunrothen Diazoverbindung und Zersetzen mit auf 60° erwärmtem Alkohol

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1102. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1643. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 545.

erhält man, neben einer in Alkohol unlöslichen, stickstoffhaltigen Substanz, Chrysazin. Dasselbe wird aus seiner alkoholischen Lösung in gelbbraunen Flocken durch Wasser abgeschieden, aus Aether und schliefslich aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt. Es bildet rothbraune glänzende Nadeln oder goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 119°. Es löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; Kalk- und Barytwasser geben rothe Niederschläge. In Alkalicarbonaten und Ammoniak ist es nur sehr wenig löslich. Auf Kattun gedruckte Beizen werden davon nicht gefärbt. Destillation mit Zinkstaub liefert 30 Proc Anthracen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° entsteht *Diacetylchrysazin* : $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$, gelbliche, sublimirbare bei 226 bis 230° schmelzende Blättchen. Die prägnantesten Unterscheidungsmerkmale des Chrysazins von seinen Isomeren sind : Nichtfärben der Beizen (Alizarin), Unlöslichkeit des Baryum- und Calciumsalzes (Anthraflavon, Frangulinsäure, Anthraflavinsäure, Purpuroxanthin), gelbrothe Farbe der alkalischen Lösung (Chinizarin), die ebensowenig wie die ätherische scharfe Absorptionsstreifen zeigt (Chinizarin). Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert Chrysazin eine kornblumenblaue, metallglänzende Masse, aus deren blauvioletter, wässeriger Lösung Säuren *Oxychrysazin*, $C_{14}H_8O_5$, fällen. Durch mehrstündiges Erwärmen von Chrysazin mit rauchender Salpetersäure wurde Chrysamminsäure erhalten. Das Nitrirungsproduct der Chrysophansäure, *Tetranitrochrysophansäure*, ist durch die gröfsere Löslichkeit seiner Salze von dem Tetranitrochrysazin unterschieden und giebt bei der Reduction eine blaue, nicht krystallisirbare Substanz, deren Diazoderivat gleichfalls nicht krystallisirt.

F. Schardinger (1) erhitzte *Anthraflavon* (5 g) mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. (150 bis 200 g) am Rückflufskühler, bis es sich gelöst hatte. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser schied sich *Tetranitroanthraflavon*, $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$ in glänzenden gelben Nadeln aus, welche bei 307·6° (corr.) unter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1487.

Explosion und Feuererscheinung schmolzen. In Wasser, namentlich heifsem, löst es sich leicht mit gelber Farbe, in Alkohol und Aether mit rother Farbe; aus den gelben, alkalischen Lösungen wird es durch Säuren gefällt. Tetranitroanthraflavon wird durch concentrirte Salpetersäure in eine durch Wasser nicht fällbare, in gelben Tafeln krystallisirende Verbindung verwandelt. Es bleibt in ammoniakfreier Luft unverändert, andernfalls färbt es sich oberflächlich roth. Es absorbirt trockenes Ammoniak und bildet eine hellrothe Verbindung $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_4)_2O_4$, $2 NH_3$, welche über Chlorcalcium 1 Mol. Ammoniak, beim Erwärmen 2 Mol. Ammoniak verliert. $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_4)_2O_4$ ist von dunkelrother Farbe; es löst sich leicht in Wasser; diese Lösung nimmt an der Luft einen schwach moschusartigen Geruch an durch Zersetzung des Salzes, die unter Abscheidung des freien Nitrokörpers vor sich geht. Aus der wässerigen Lösung des Ammonsalzes scheidet Fluorsilber oder Silbernitrat die Verbindung $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4Ag_2$ in feinen, seideglänzenden, bräunlichen Nadeln ab. Mit Natriumamalgam oder mit Zinn und Salzsäure giebt Tetranitroanthraflavon schlecht charakterisirte, oder sehr leicht zersetzbare Verbindungen. In den sauren Mutterlaugen des Nitrokörpers findet sich auch Trinitrooxybenzoësäure (siehe diese).

E. Schunk und H. Roemer (1) fanden unter den Verunreinigungen eines künstlichen Alizarins neben *Anthraflavinsäure* eine mit dieser *isomere* Säure $C_{14}H_8O_4$, welche sich in kaltem Baryt- und Kalkwasser mit dunkelrother Farbe löst. Sie bildet, aus Alkohol krystallisirt, zolllange, gelbe bis braungelbe Nadeln, die sich in Eisessig schwer lösen und mehrere Moleküle Wasser enthalten, deren letztes bei 120 bis 150° entweicht. Sie besitzt keine färbenden Eigenschaften; mit Alkali geschmolzen, liefert sie ein mit violettrother Farbe in Wasser lösliches Product.

C. Liebermann (2) erkannte in dem *Emodin*, welches neben der Chrysophansäure (ungefähr 2 Proc. derselben) in der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1628. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 970.

Rhabarberwurzel sich findet, ein *Trioxymethylanthrachinon* : $C_{14}H_4\{CH_3 . (OH)_3 . O_2$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es *Methylanthracen*. (Die Oxydation des Methylanthracens gab geringe Mengen von *Anthrachinon*.) Beim Behandeln mit Eisessig giebt das Emodin je nach der Einwirkungstemperatur *Monacetyl-* oder *Triacetylemodin*. Ersteres krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt circa 180°, das letztere in bei 190° schmelzenden, hellgelben Nadeln. Beide gehen, mit Alkali erwärmt, leicht in Emodin über.

O. Widmann (1) stellte aus *Rufigallussäure* durch Reduction mit Natriumamalgam *Alizarin* dar. Die Formel der Rufigallussäure ist hiernach $C_{12}H_{12}(CO)_2(OH)_6$.

Organometallverbindungen.

C. L. Jackson (2) beschreibt einige *Methylselenverbindungen*. — *Methylmonoselenid* $[(CH_3)_2Se]$ entsteht durch Erhitzen von Fünffach-Selenphosphor mit einem Gemisch aus starker Natronlauge und einer Lösung von methylschwefelsaurem Kalium in einer Retorte. Der neue Körper bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch und dem Siedepunkt 58·2°. Er sinkt in Wasser zu Boden, zersetzt sich mit dem letzteren gekocht unter Abscheidung von Selen und mischt sich mit Alkohol sowie Aether. — *Methylselenidnitrat*, entweder $(CH_3)_2Se(NO_3)_2 . (CH_3)_2SeO$ oder $(CH_3)_2SeNO_3OH$ bildet sich aus der beschriebenen Verbindung durch Eintragen derselben in kalte starke Salpetersäure unter Abkühlung. Nach erfolgter Auflösung verdunstet man auf dem Wasserbade zur Krystallisation. Das Nitrat besteht aus farblosen langen Prismen, welche bei 90·5° schmelzen und unter 100° sich verflüchtigen. Dieselben sind in Wasser leicht, in Alkohol schwierig, in Aether

(1) Bull. soc. chim. [2] **24**, 359. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 109; Ann. Chem. **179**, 1; Sill. Am. J. [3] **10**, 189.

nicht löslich. — *Methylselendichlorid* $[(CH_3)_2SeCl_2]$ wird aus der concentrirten Lösung des Nitrats durch Salzsäure gefällt. Es bildet weifse perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkte 59·5°, die in Alkohol sehr leicht, weniger in Aether und in Wasser schwer löslich sind. — *Methylselenidlibromid* $[(CH_3)_2SeBr_2]$, dargestellt aus dem Nitrat durch Bromwasserstoffsäure, und durch einmaliges Umkrystallisiren des mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlages aus Alkohol gereinigt, zeigt breite schwefelgelbe perlmutterglänzende Blättchen von sehr unangenehmem Geruch. Bei ihrem Schmelzpunkt (82°) zersetzen sie sich und auch durch Kochen mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, tritt eine partielle Zersetzung ein. In Wasser sind sie schwierig, in Aether fast nicht löslich. — Derselbe Körper entsteht übrigens auch direct aus Brom und Methylselenid. — *Methylseleniddijodid* $(CH_3)_2SeJ_2$ stellt man aus Methylselenidnitrat durch Jodkalium dar; es ist ein ziegelrothes, leicht zersetzbares Pulver, das sich in Wasser nicht, in Alkohol sowie Aether leicht löst. — *Methylselenidplatinchlorid* $[(CH_3)_2Se]_2PtCl_4$, durch Zusammenbringen von Methylselenid mit Platinchlorid und Kochen des entstehenden blafsrothen Niederschlags mit Wasser gewonnen, stellt citronengelbe Blättchen dar, welche in Wasser fast, in Aether völlig unlöslich sind und von heifsem Alkohol schwierig aufgenommen werden. Sie schwärzen sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Methylmonoselenid. — Den Methylselenverbindungen homolog sind die *Benzylselenverbindungen.* — *Benzylmonoselenid* $(C_6H_5CH_2)_2Se$ erhält man auf folgende Weise. Eine alkoholische Lösung von Natriumhydroxyd wird bei Abschlufs der Luft mit Fünffach-Selenphosphor einige Zeit behandelt, sodann mit Benzylchlorid versetzt und am Rückflufskühler erhitzt. Aus der so entstandenen heifsen alkoholischen Lösung krystallisirt ein Gemenge von Monoselenid und Diselenid, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt wird. Das reine Benzylmonoselenid krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 45·5° schmelzen und in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol sowie Aether löslich sind. — *Benzylselenidnitrat,* aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen mit starker

Salpetersäure gewonnen, bildet kleine rhombische, bei 88° schmelzende Krystalle von nicht bestimmter Zusammensetzung. — *Benzylselenidplatinchlorid* ($[(C_7H_7)_2Se]_2PtCl_4$) resultirt, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzylmonoselenid in wässeriges Plantinchlorid giefst, als ein gelber zersetzlicher Niederschlag. — *Benzyldiselenid* $[(C_7H_7)_2Se_2]$ läfst sich auf die Weise gewinnen, dafs man aus Selen und Salpetersäure bereitete trockene selenige Säure in Wasser löst, mit Natriumcarbonat neutralisirt, die Lösung mit Kohlenpulver eindampft und glüht und das so dargestellte rohe Natriumselenid mehrere Stunden lang mit Alkohol und Benzylchlorid kocht. Die aus der heifsen alkoholischen Flüssigkeit ausgefallenen Krystalle werden mittelst Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper besteht aus strohgelben Schuppen vom Schmelzpunkte 90°, die in Wasser nicht, aber leicht in heifsem Alkohol löslich sind. — *Benzylselenige Säure* $(C_7H_7)SeO_2H$ wird durch Oxydation von Benzyldiselenid mit starker Salpetersäure in gelinder Wärme bereitet; sie scheidet sich aus heifsem Wasser oder Alkohol in weifsen Nadeln ab, die bei 85° schmelzen, in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in Aether dagegen fast nicht löslich sind. — Die benzylselenige Säure bildet Salze, von denen das Ammoniumsalz, Silbersalz, Natriumsalz, Baryumsalz, Bleisalz zu erwähnen sind. — *Benzylselencyanat* $[(C_7H_7)SeCN]$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur durch Wechselwirkung zwischen Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumselencyanat. Das letztere wird zu dem Ende durch Erhitzen von 1 Th. Selen mit 3 Th. wasserfreiem Ferrocyankalium dargestellt. Das Benzylselencyanat krystallisirt in Prismen oder Nadeln, besitzt den Schmelzpunkt bei 71·5° und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sowie Aether. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure bei —4° verwandelt sich dasselbe in Nitrobenzylselencyanat $[(C_7H_6NO_2)SeCN]$, welches letztere übrigens auch durch eine Reaction von Nitrobenzylchlorid (1) (Schmp. 71°) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade gegen Kalium-

(1) Strakosch, Jahresber. f. 1873, 710.

selencyanat sich bildet. Das Nitrobenzylselencyanat besteht aus weifsen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 122·5°. Es krystallisirt aus verdünntem heifsem Alkohol und ist unlöslich in kaltem Alkohol, kaltem Wasser und Aether. Aus einer Lösung in Ammoniak wird es durch Salzsäure unverändert ausgefällt. — Digerirt man Benzyldiselenid mehrere Tage hindurch mit einem Ueberschufs von Jodmethyl und wäscht die entstandene Masse mit kaltem Alkohol ab, so läfst sich aus derselben durch heifsen Alkohol *Benzyldimethylselenoniumtrijodid* $[(C_7H_7)(CH_3)_2SeJ_3]$ ausziehen. Letzteres stellt schwarze Nadeln dar von sehr widrigem Geruch und dem Schmelzpunkt 65°, welche in heifsem Alkohol und Aether ziemlich löslich sind. Fällt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Silbernitrat aus, fügt dem Filtrat Salzsäure hinzu und nach abermaligem Filtriren Platinchlorid, so entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $[(C_7H_7)(CH_3)_2SeCl]_2PtCl_4$.

C. Loring Jackson (1) hat aus Kaliumselencyanat durch Behandlung mit Benzylchlorid *Benzylselencyanat* (C_7H_7SeCN) bereitet. Dasselbe krystallisirt in schönen weifsen prismatischen Nadeln, welche bei 71·5° schmelzen und nicht in Wasser, dagegen leicht in heifsem Alkohol und Aether löslich sind. Rauchende Salpetersäure verwandelt den Körper in *Nitrobenzylselencyanat* $(C_7H_6(NO_2)SeCN)$, welches übrigens auch durch Einwirkung von Kaliumselencyanat auf Nitrobenzylchlorid entsteht. Das Nitrobenzylselencyanat krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 122·5°, welche in kaltem Wasser und Alkohol sowie in Aether nicht, in heifsem Alkohol und Ammoniak aber löslich sind. Aus der ammoniakalischen Lösung wird die Substanz durch Säuren unverändert ausgefällt.

C. Zimmermann (2) veröffentlicht eine Untersuchung über die *Constitution* des *Phosphorigsäureäthyläthers*, welche nebst einer solchen über die *Alkalisalze der phosphorigen Säure* die dreibasische Natur der letzteren ergab. — Neutraler *Phos-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 321. — (2) Ann. Chem. 175, 1.

phorigsäureäthyläther $P(OC_2H_5)_3$ (1) wurde nach einem modificirten Verfahren von Railton (2) dargestellt durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf trockenes Natriumäthylat. Man übergiefst das letztere, nachdem es auf 180 bis 200° bis zum constanten Gewichte erhitzt worden war, im pulverförmigen Zustande mit alkohol- und wasserfreiem Aether, kühlt das Gemisch stark ab und fügt tropfenweise unter stetem Schütteln das Chlorür hinzu. Nach vollendeter Einwirkung giefst man die ätherische Lösung vom gebildeten Chlornatrium ab, entfernt von dieser den Aether und rectificirt endlich im Wasserstoffstrome aus dem Oelbade bis zum constanten Siedepunkte 188°. — Der Phosphorigsäureäthyläther wird durch wässeriges Kali zu phosphoriger Säure verseift; durch Salpetersäure vorsichtig oxydirt liefert er Phosphorsäure neben Oxalsäure; mittelst Sauerstoff wird er in Phosphorsäureäther $[PO(OC_2H_5)_3]$ übergeführt. Letztere Reaction bewerkstelligt man auf die Weise, dafs man ein Kölbchen, in welchem sich der Phosphorigsäureäther befindet, mit Sauerstoff füllt, verschliefst, nach Absorption des letzteren von diesem wieder in das Gefäfs hineinleitet und diesen Procefs längere Zeit hindurch wiederholt. In höherer Temperatur zerfällt der Phosphorigsäureäther zu Phosphorwasserstoff, Phosphorsäure und wahrscheinlich Aethylen. Zimmermann schliefst aus diesen Versuchen, dafs dem fraglichen Aether die Constitution $P(OC_2H_5)_3$ und nicht etwa $PO{\diagup C_2H_5 \atop \diagdown (OC_2H_5)_2}$ zukomme, weil in diesem Falle bei der Verseifung sowie auch der Oxydation desselben Aethylphosphinsäure $\left(PO{\diagup C_2H_5 \atop \diagdown (OH)_2}\right)$ ressp. deren Salze hätten entstehen müssen. — Im Anschlufs an vorstehende Arbeit berichtet Zimmermann über die Darstellung des *neutralen phosphorigsauren Natriums* $P(ONa)_3$ nach folgender Methode. Es wird zunächst durch Versetzen von reiner phosphoriger Säure mit Natriumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaction eine concentrirte Lösung von Natriumphosphit (PNa_2HO_3) bereitet und zu dieser

(1) Jahresber. f. 1854, 562. — (2) Daselbst.

eine vier Mol. entsprechende Menge von wässerigem concentrirtem Natriumhydroxyd gemischt. Nach zweistündigem Stehen fügt man der Masse starken Alkohol hinzu, entfernt darauf die obenstehende alkoholische Flüssigkeit von einem sich abscheidenden zähen Syrup und reinigt den letzteren, welcher aus neutralem phosphorsaurem Natrium besteht, durch wiederholtes Aufgiefsen und Durcharbeiten mit Alkohol und endlich durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure.

Nach einer Untersuchung von L. Klippert (1) entsteht durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Natriumäthylat *Kieselsäureäthyläther* [$(SiFl_4)_3 + (C_2H_5ONa)_4 = 2\,(SiFl_6Na_2) + Si(OC_2H_5)_4$]. Man bringt zu dem Zwecke entsprechende Gewichtsmengen von Fluorsilicium und Natriumäthylat auf die Weise zusammen, dafs man die gesättigte alkoholische wasserfreie Lösung von Fluorsilicium zu Natriumäthylat tropfenweise hinzufügt und das Filtrat, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, fractionirt.

E. Demarçay (2) erhielt durch Einwirkung von Titanchlorid (1 Mol.) auf absoluten Alkohol (4 Mol.) die Chlorwasserstoffverbindung des *Aethyltitansäuremonochlorids* [$(C_2H_5O)_3TiCl$, HCl]. Man erhitzt das Gemisch im Wasserbade bei 80 bis 100°, entfernt nach der Einwirkung den überschüssigen Alkohol durch Destillation und krystallisirt die rückständige weifse krystallinische Masse aus Alkohol um. Der neue Körper bildet weifse, zwischen 105 und 110° schmelzende Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Löst man ihn in Alkohol und fügt eine sehr verdünnte alkoholische Lösung von Natriumäthylat hinzu, so scheidet sich Chlornatrium ab, während die Flüssigkeit *Titansäureäther* [$Ti(OC_2H_5)_4$] enthält. Letzterer bildet leicht zerfliefsliche Nadeln und wird in ätherischer Lösung durch Wasser als Titansäurehydrat gefällt.

F. C. Hartwig (3) hat Seine Versuche (4) über die Darstellung von *organischen Thalliumverbindungen* ausführlicher veröffentlicht.

---

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 713. — (2) Compt. rend. 80, 51. — (3) Ann. Chem. 176, 257. — (4) Jahresber. f. 1874, 500.

Aldehyde der Fettreihe.

O. Bogusch (1) erhielt die *Aldehyde* der *Benzoësäure* und *Essigsäure* durch Destillation der Kalksalze dieser Säuren mit oxals. Kalk und Kalkhydrat.

Nach J. Volhard (2) kann man zur Darstellung von *Formaldehyd* an Stelle des Hofmann'schen (3) Apparates, bei dessen Benutzung häufig Explosionen eintreten, mit Vortheil ein Davy'sches Glühlämpchen anwenden, welches man mit Holzgeist füllt. Ueber den Docht stülpt man einen den Hals der Lampe lose umfassenden Vorstofs, dessen oberes Ende mit Kühler, Vorlage, einigen Waschflaschen mit Wasser oder Ammoniak und schliefslich mit einem Aspirator in Verbindung steht. Der Luftstrom wird am besten so regulirt, dafs ein Glühen der Platinspirale bei Tageslicht nicht zu bemerken ist. Man kann so in 24 Stunden 90 bis 100 g Flüssigkeit in der Vorlage ansammeln. Diese Flüssigkeit giebt mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Wärme der Hand einen starken Silberspiegel. Beim Verdunsten mit Ammoniak hinterläfst sie *Hexamethylenamin*. Sättigt man sie mit Schwefelwasserstoff, läfst einige Tage stehen und wiederholt diese Behandlung, so verwandelt sie sich in einen dicken weifsen Brei, aus welchem man leicht nach Hofmann *Methylsulfaldehyd* erhält. Gleichwohl enthält die Flüssigkeit nur etwas über ein halbes Proc. (0·56 bis 0·7) Formaldehyd, wie Bestimmungen der durch dieselbe reducirten Silbermenge ergaben.

N. Lubawin (4) hat gefunden, dafs die *Zersetzung* und Veränderung des *Aldehydammoniaks*, die nach einiger Zeit erfolgt, durch die Kohlensäure der Luft bewirkt wird. Diese verdrängt einen Theil des Aldehydes, der mit dem übrigen Aldehydammoniak in Reaction tritt und wahrscheinlich Oxaldin bildet. — Wirkt *Trimethylamin* auf *Aldehyd* in wasserfreiem Aether ein,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 164. — (2) Ann. Chem. 176, 128. — (3) Jahresber. f. 1867, 388. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1684 (Corresp.).

so scheidet sich Wasser ab und es bilden sich Condensationsproducte des Aldehydes.

Mischt man nach O. Jacobsen (1) *Dichloracetat* mit etwa der fünffachen Menge kalter *Schwefelsäure*, so verdickt sich der abgeschiedene Dichloraldehyd nach einiger Zeit zu einer halbflüssigen Masse, welche neben gewöhnlichem Dichloraldehyd und einer sehr geringen Menge der schon von Paternò (2) beschriebenen amorphen polymeren Modification desselben wesentlich einen zweiten polymerisirten Dichloraldehyd enthält. Diese Verbindung, der *Paradichloraldehyd*, ist leicht völlig rein zu erhalten, indem man jene verdickte Masse mit Wasser, dann mit verdünntem Weingeist auswäscht, in wenig heifsem Alkohol löst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Sie entsteht auch aus gewöhnlichem Dichloraldehyd in Berührung mit Schwefelsäure, während die aus demselben bei Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure entstehende amorphe, in Alkohol unlösliche Modification keine Spur Paradichloraldehyd einschliefst. Der letztere krystallisirt aus Alkohol in grofsen, oft sehr regelmäfsigen hexagonalen Pyramiden (Seitenkanten = 78°40′) vom spec. Gew. 1·69, leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem Alkohol, löslich ferner in Aether, Essigsäure und Kohlenwasserstoffen. Siedendes Wasser löst nur Spuren; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten mikroskopische Krystalle derselben Form ab. Der Paradichloraldehyd schmilzt bei 129 bis 130° und erstarrt zu grofsen Krystallen. Bei 210 bis 220° sublimirt er unter Bildung geringer Mengen von gewöhnlichem flüssigem Dichloraldehyd. Vollständig erfolgt diese Umwandlung erst bei 240 bis 245°, bei Gegenwart von Schwefelsäure schon bei 120 bis 130°. Chlor wirkt auf den in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Körper im Sonnenlichte in der Kälte langsam ein, wesentlich unter Bildung von *Trichloracetylchlorid*. Phosphorpentachlorid wirkt erst oberhalb der Umsetzungstemperatur ein. Aus Essigsäureanhydrid krystallisirt der Paradichloraldehyd unverändert aus.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 87. — (2) Jahresber. f. 1868, 490.

A. Pinner (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Producte der Einwirkung von *Chlor* und *Brom* auf *Acetaldehyd* ausführlich veröffentlicht. Die in dieser Abhandlung als Crotonchloral und Derivate desselben beschriebenen Substanzen sind nach einer späteren Publikation Pinner's (3) als der Butylreihe angehörig aufzufassen und daher im Folgenden, in Uebereinstimmung mit den Analysen, entsprechend formulirt und benannt worden. — Beim Einleiten von Chlor in wässerigen Aldehyd, dem gepulverter Marmor zugesetzt war, hatte Pinner schon früher (4) als wesentliches Product gewöhnliches *Chloral* erhalten. Er findet jetzt, in Uebereinstimmung mit Voigt und Wurtz (5), daſs es für diesen Zweck genügt, den Aldehyd mit Wasser zu verdünnen. — Bei dem Studium der Einwirkung von Chlor auf wasserfreien Aldehyd kann man letzteren mit Vortheil durch *Paraldehyd* ersetzen, dessen geringere Flüchtigkeit es gestattet, zur Kühlung nur kaltes Wasser anzuwenden. Um aus dem Reactionsproduct, welches eine gelbliche bis braune, mitunter sogar braunschwarze Flüssigkeit darstellt, die von einer helleren Schicht gesättigter Salzsäure bedeckt ist, das *Butylchloral* zu isoliren, fügt man etwas Wasser hinzu, versetzt mit gefälltem kohlens. Kalk bis fast zur Neutralisation der Salzsäure und destillirt im Dampfstrom, wobei man das Gefäſs mit Butylchloral in einem Oelbade auf 110° erwärmt. Bei diesem von Krämer angegebenen Verfahren, welches das Butylchloral sofort fast rein liefert, ist nur darauf zu achten, daſs sich der Kühler nicht durch das sich sogleich bildende Butylchloralhydrat verstopft. Zur Reinigung wird das so gewonnene Butylchloralhydrat aus heiſsem Wasser umkrystallisirt und die Mutterlauge durch Absaugen entfernt. Um aus dem Hydrat das Butylchloral selbst darzustellen, destillirt man es im Salzsäuregasstrome über. — *Nebenproducte bei der Darstellung des Butylchlorals* (6). Aus der vorhin

(1) Ann. Chem. **179**, 21. — (2) Jahresber. f. 1870, 602; f. 1874, 503. — (3) Dieser Bericht S. 478. — (4) Jahresber. f. 1871, 506. — (5) Jahresber. f. 1872, 440. — (6) Für sich mitgetheilt in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1321.

erwähnten Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Butylchloralhydrats setzt sich ein stechend riechendes Oel ab, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium von 40 bis 190° siedet. Durch Fractioniren einer gröfseren Menge dieses Oeles, welches bei der Fabrikation von Butylchloral in grofsem Mafsstabe, zu der alkoholhaltiger Aldehyd (von 50 Proc.) Verwendung findet, erhalten war, konnten isolirt werden : Aldehyd, etwas Aethylidenchlorid, Essigäther, Chloral, ein bei 140 bis 150° siedendes Oel, welches an der Luft allmählich sich braun färbte und einen äufserst stechenden Geruch besafs, ein bei 155 bis 160° siedender Antheil, Butylchloral (Siedepunkt 163°) und noch höher siedende Producte. Der Siedepunkt der Fraction 140 bis 150° fixirte sich bei weiterem Fractioniren bei 147 bis 148°; sie erwies sich als *Monochlorcrotonaldehyd* C_4H_5ClO. Derselbe besitzt den stechenden Geruch des Crotonaldehyds und verbindet sich bei sorgfältiger Kühlung direct mit Brom zu einem schweren farblosen Oel, welches unter Wasser erst nach Wochen zu einer festen Masse erstarrt, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel zurückbleibt und dann wieder erst nach Wochen unter Wasser fest wird. Dieser *Monochlordibrombutylaldehyd* ist demnach kein Chlorobromal, sondern besitzt wahrscheinlich die Formel $CH_2Cl\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CHO$, sowie der Monochlorcrotonaldehyd wahrscheinlich $CH_2Cl\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$ ist. Das feste Hydrat hat die Zusammensetzung $C_4H_5ClBr_2O + H_2O$. Fügt man dagegen Brom ziemlich schnell zu nicht gekühltem Chlorcrotonaldehyd, so dafs starke Erwärmung eintritt, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und man erhält schliefslich ein Oel, welches mit Wasser theilweise erstarrt. Die erstarrte Masse ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich; aus dieser Lösung fällt durch Wasser ein Oel, welches erst nach dem Verdunsten des Alkohols wieder erstarrt. Das feste Product besteht aus kleinen weifsen Nadeln, welche nach der Reinigung von anhängendem Oel durch Abpressen ein *Hydrat des Monochlortribrombutylaldehyds* $C_4H_4ClBr_3O + H_2O$ darstellen. Dasselbe besitzt den charakteristischen Geruch der Chloralhydrate in hohem Mafse; es schmilzt bei 78° zu einer trüben Flüssig-

keit (Dissociation in Chlorobromal und Wasser) und beginnt bei 110° unter Zersetzung zu sieden. Durch Einwirkung von Natronlauge zerfällt es in Kohlenoxyd (resp. Ameisensäure), Bromwasserstoff und ein höher als 150° siedendes Oel, welches anfangs süfslich und stechend, sehr bald aber phosgenartig riecht und die Augen stark angreift. Uebergiefst man das Hydrat mit der 3 bis 4fachen Menge rauchender Salpetersäure, so verflüssigt es sich und löst sich dann allmählich auf, besonders beim Erwärmen. Beim Abdestilliren der Säure hinterbleibt ein Oel, welches bald theilweise zu schönen weifsen Blättchen erstarrt; dieselben schmelzen bei 140° und besitzen die Zusammensetzung einer *Monochlortribrombuttersäure* $C_4H_4ClBr_3O_2$. Der bei 155 bis 160° siedende Antheil konnte nicht völlig gereinigt werden; nach wiederholter Destillation mit Wasserdampf entsprach er etwa der Formel $C_6H_8Cl_2O$. Die zwischen 160 und 190° übergehenden Antheile gaben bei der Zersetzung mit Natronlauge neben Allylendichlorid (aus dem Butylchloral stammend) *Dichloracetal* $C_6H_{12}Cl_2O_2$, wie Siedepunkt (183 bis 184°) und Analyse bewies. Dasselbe wurde durch Schwefelsäure unter Verkohlung vollständig zerstört (1), durch Salpetersäure (gleiche Theile gewöhnlicher reiner und rother rauchender Säure) in Salzsäure und Essigsäure zersetzt. Bei der Darstellung von Butylchloral aus reinem Aldehyd wurde Dichloracetal selbstverständlich *nicht* erhalten. Ein zweites Nebenproduct geht beim Destilliren des rohen Butylchlorals im Dampfstrome gegen Ende der Destillation als ein Oel über, welches sich mit Wasser nicht verbindet und daher flüssig bleibt. Es siedet bei 215 bis 220° und scheint die Formel $C_6H_9Cl_3O$ zu besitzen. Destillirt man es mit Natronlauge, so wird ein bei 146 bis 148° siedendes Oel, annähernd der Formel $C_5H_8Cl_2$ entsprechend, erhalten:



$$C_6H_9Cl_3O + 2\,NaHO = C_5H_8Cl_2 + NaCl + CHNaO_2 + H_2O.$$

Dasselbe riecht süfslich; es addirt ein Mol. Brom unter Bildung

(1) Diese Angabe harmonirt wenig mit der von Jacobsen, dieser Bericht S. 464. S.

einer schweren, bei 230 bis 240° unter Zersetzung siedenden Flüssigkeit, deren Analyse die Formel $C_5H_8Cl_2Br_2$ ergab. Die Formeln der letzterwähnten drei Substanzen sind nicht als definitive anzusehen. — *Verbindungen des Butylchlorals.* Das *Hydrat* ist schon früher (1) als Crotonchloralhydrat beschrieben. Schüttelt man dasselbe anhaltend mit Alkohol, so bilden sich beim Absetzen zwei Schichten, von denen die obere Wasser, die untere das Chloralalkoholat ist (2). Dieses flüssige *Alkoholat* entsteht unter bedeutender Erwärmung beim Vermischen von Butylchloral mit der nöthigen Menge Alkohol. Mit *Ammoniak* und *Aminbasen* vereinigt sich das Butylchloral zu terpentinartigen, nicht krystallisirenden Verbindungen. Ebenso verhält es sich gegen *Harnstoff.* Dagegen bildet es mit Säureamiden krystallisirbare Verbindungen; man erhält dieselben durch längeres Kochen der alkoholischen Lösungen beider Componenten, oder leichter durch vorsichtiges Zusammenschmelzen. Dabei beobachtet man ein plötzliches Erstarren der Schmelze, wodurch das Ende der Reaction angezeigt wird. Die *Verbindung mit Acetamid* $C_4H_5Cl_3O \,.\, C_2H_3O \,.\, NH_2$ schmilzt bei 170° und erstarrt glasartig; sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die *Verbindung mit Benzamid* $C_4H_5Cl_3O \,.\, C_7H_5O \,.\, NH_2$ schmilzt bei 150°, erstarrt erst bei 97° und ist in Alkohol schwerer löslich. Beide krystallisiren aus Alkohol ausgezeichnet. Mit *Essigsäureanhydrid* verbindet sich Butylchloral beim Kochen zu einem zwischen 240 und 250° unter theilweiser Zersetzung übergehenden Oel ($C_4H_5Cl_3O + C_2H_4O_2$?), mit *Acetylchlorid* zu einem unzersetzt bei etwa 220° siedenden Oel $C_4H_5Cl_3O + C_2H_3OCl$, welches von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Anders verhält sich das Butylchloralalkoholat gegen Acetylchlorid, indem es schon zum größeren Theile zersetzt wird, ehe das letztere zur Wirkung kommt. Man erhält daher als Producte Essigäther, Butylchloral-Acetylchlorid und eine bei 220 bis 230°

(1) Jahresber. f. 1870, 604. — (2) Nach einer a. a. O. gemachten Angabe läfst sich dagegen das Hydrat aus Alkohol unverändert umkrystallisiren.

siedende Substanz, welche *Butylchloraläthylatacetat* zu enthalten scheint. — Eine dem Acetal entsprechende Verbindung konnte durch Erhitzen von Butylchloral mit überschüssigem Alkohol auf 140 bis 160° nicht erhalten werden, eben so wenig Verbindungen mit HCl oder C_2H_5Br. Die Verbindung des Butylchlorals mit Blausäure ist schon von Bischoff und Pinner (1) beschrieben. Vergleiche auch den folgenden Artikel. — *Zersetzungsproducte des Butylchlorals.* Behandelt man eine alkoholische Lösung von Butylchloral abwechselnd mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak oder Anilin, so geht es unter Ausscheidung von Schwefel und Chlorammonium in schwefelhaltige Substanzen über, deren harzige Beschaffenheit die nähere Untersuchung verhindert. Die Reduction durch Zink und Salzsäure ist von Sarnow (2) beschrieben worden. Durch Alkalien entsteht das schon beschriebene (3) *Dichlorallylen* oder vielmehr *Allylendichlorid* :



$$C_4H_5Cl_3O - (CO + HCl) = C_3H_4Cl_2.$$

Die aus dem Monobromderivat desselben durch Addition von 1 Mol. Brom entstehende Verbindung schmilzt bei 207° und verändert sich beim Erhitzen mit Brom auf 160° nicht weiter (giebt kein Tetrabromderivat). Schüttelt man Allylendichlorid mit einer farblosen Auflösung von *unterchloriger Säure*, so verwandelt es sich in ein schwereres, gröſstentheils bei 150 bis 160° siedendes Oel, dessen Analyse genau zu der Formel $C_3H_4Cl_4$ stimmt. Mit *Blausäure* vereinigt es sich nicht. Bezüglich der Zersetzungen des Allylendichlorids verweisen wir auf den vorigen Bericht S. 584 und auf S. 271 und übergehen die (übrigens erfolglosen) Versuche zur Ermittlung der Constitution des Butylchlorals. Den Schluſs der Abhandlung bildet eine detaillirtere Beschreibung der durch Einwirkung von Brom auf Aldehyd (4) erhaltenen Producte. — Auf den *Sulfaldehyd* C_2H_4S wirken Chlor und Brom in anderer Weise ein, als auf Aldehyd. Es entsteht Chlor-

(1) Jahresber. f. 1872, 505. — (2) Jahresber. f. 1872, 518. — (3) Jahresber. f. 1873, 329. — (4) Jahresber. f. 1874, 503.

und Bromschwefel, Aethylidenchlorid und -bromid neben höher gechlorten resp. gebromten Körpern.

Die Untersuchung von A. Pinner und C. Bischoff (1) über die Producte der Einwirkung von *Blausäure* auf *Chloral* und auf die bisher für *Crotonchloral* gehaltene Verbindung liegt nunmehr (2) ebenfalls in zusammenhängender Publikation vor. Der frühere Bericht über die Eigenschaften des *Chloralcyanhydrats* ist nur durch die Angabe des Schmelzpunktes 60 bis 61° zu ergänzen. Bezüglich der Producte, die bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf den Trichlormilchsäureäther entstehen, vergl. den letzteren Artikel. Für die Derivate des sogenannten Crotonchlorals gilt die S. 465 gemachte Bemerkung, d. h. sie sind als Derivate des *Butylchlorals* anzusehen, also das Blausäureadditionsproduct als *Butylchloralcyanhydrat* $C_3H_4Cl_3\text{-}CH{<}^{OH}_{CN}$ und die daraus durch Salzsäure entstehende Säure als eine *Trichloroxyvaleriansäure* $C_3H_4Cl_3\text{-}CH{<}^{OH}_{COOH}$, während für das Reductionsproduct derselben, die *Monochlorangelactinsäure* $C_5H_7ClO_3$, Name und Formel bestehen bleibt.

Gegenüber der Angabe von Kessel (3), dafs Er bei der Darstellung von *Aethylidenoxychlorid* nach der Methode von Lieben (4) unter massenhafter Bildung kohliger Rückstände nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten habe, theilt A. Lieben (5) Versuche mit, die über denselben Gegenstand in Seinem Laboratorium von G. Roth angestellt wurden. Der Theorie nach sollten 88 g = 110 cbcm Aldehyd beim Einleiten von Salzsäure 143 g = 126 cbcm Aethylidenoxychlorid und 18 g Wasser, die durch Sättigung mit Chlorwasserstoff zu 24 bis 25 cbcm werden, liefern. Roth erhielt in fünf Versuchen ein dem angewandten Aldehyd gleiches Volumen rohes Aethylidenoxychlorid (obere Schicht), während die untere Schicht (gesättigte Salzsäure) 1/4

(1) Jahresber. f. 1872, 443 u. 504; f. 1874, 586 u. 607. — (2) Ann. Chem. 179, 74. — (3) Dieser Bericht S. 263. — (4) Jahresber. f. 1858, 291. — (5) Ann. Chem. 178, 43.

bis 1/3 der oberen betrug. Das rohe chlorwasserstoffhaltige Aethylidenoxychlorid wurde nach sorgfältiger Trennung von der unteren Schicht mittelst Chlorcalcium getrocknet und dann entweder für sich oder über Chlorcalcium destillirt. Je 50 g des Rohproductes gaben hierbei 34·3 bis 34·7 resp. 31·0 bis 31·2 g der Fraction 115 bis 120°, welche die Hauptmenge des Aethylidenoxychlorids (Siedepunkt 116 bis 117°) enthält. Man darf daher wohl annehmen, daſs bei der Behandlung des Aldehyds mit Chlorwasserstoff in der von Lieben angegebenen Weise gar kein anderes Product als Aethylidenoxychlorid in irgend erheblicher Menge entsteht.

J. Grabowski (1) theilte einiges Neue über das *unlösliche Chloral* mit. Vollkommen trockenes, mittelst Phosphorsäureanhydrid entwässertes Chloral, in einer Röhre eingeschmolzen, bleibt Jahre lang unverändert; sobald aber die Spitze abgebrochen wird und Feuchtigkeit hineinkommt, tritt schon nach einigen Stunden merkliche Bildung von unlöslichem Chloral (wahrscheinlich neben Chloralid) und gleichzeitig von Salzsäure ein. Schmilzt man die Röhre wieder zu, so schreitet die *Polymerisation* nicht fort, wie es sein müſste, wenn sie durch die geringen Spuren von Salzsäure bewirkt würde, sondern sie bleibt stehen, sobald sich die angezogene Feuchtigkeit mit einem Theil des Chlorals (zu Chloralid und HCl ?) umgesetzt hat; sie tritt aber wieder ein, wenn man die Röhre öffnet. Es können also nur die geringen Spuren Wasser und dessen Wanderung zwischen den Chloralmolekülen als die Hauptbedingung der Polymerisation betrachtet werden. Auf einer ähnlichen, in der Wanderung von Wasserspuren bestehenden Ursache, beruht nach Grabowski's Ansicht die polymerisirende Wirkung von Schwefelsäure, Chlorzink u. s. w. Grabowski bestätigte die Zusammensetzung des unlöslichen Chlorals und ermittelte seine Dampfdichte vermittelst Naphtalindampf zu 5·00, also gleich der des Chlorals. Beim Abkühlen verdichtet sich in der That eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1436.

farblose Flüssigkeit, die nun schon im Wasserdampfe die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals (4·8) zeigte.

Mischt man nach C. O. Cech (1) *verdünnte* Lösungen von *Chloralhydrat* und *cyansäurehaltigem Cyankalium*, so findet die von Wallach (2) beobachtete Ausscheidung von Krystallblättern aus dichloressigs. Kalium nicht statt; nach einiger Zeit tritt aber eine Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit sich schwach erwärmt, Blausäure entwickelt und weifse primatische Krystallnadeln ausscheidet, deren Länge mit der Langsamkeit der Reaction wächst. Man reinigt dieselben, indem man ihre concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und dann stark umrührt; der Körper scheidet sich hierbei in feinen Krystallen aus. Er besitzt die Formel $C_4H_3Cl_3N_2O_2$, so dafs an seiner Bildung auch die Cyansäure des käuflichen Cyankaliums Theil nimmt:



$$C_2HCl_3O + CNH + CNHO = C_4H_3Cl_3N_2O_2.$$

Cech konnte diefs dadurch erhärten, dafs weder mit reinem Cyankalium noch mit reinem cyans. Kalium der Körper erhalten wurde, wohl aber mit einem Gemisch beider; ebenso entsteht er auch, wenn eine Lösung von *Chloralcyanhydrat* (3) mit Kaliumcyanat vermischt wird. Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch warmes zersetzt; aus Alkohol und Aether krystallisirt sie ohne Schwierigkeit. Sie schmilzt bei 80° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; schon bei 100° tritt vollkommene Verflüchtigung ein unter Entwicklung des Geruches von Blausäure und Isonitrilen. Verdünnte Säuren wirken selbst kochend wenig darauf ein, Alkalien dagegen unter Abspaltung von Ameisensäure, später von Kohlensäure.

O. Wallach (4) erhielt durch Vermischen concentrirter (5) Lösung von *Chloralhydrat* und *Kaliumcyanat* zu gleichen Mol.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1174. — (2) Jahresber. f. 1873, 466. — (3) Jahresber. f. 1872, 443. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1327. — (5) Bei zu grofser Concentration findet bei der Reaction starke Braunfärbung und theilweise Verharzung statt.

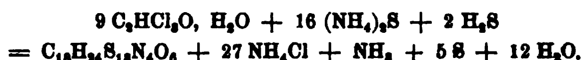
einen Körper $C_4H_8Cl_2N_2O_2$, welcher sich also von dem vorstehend beschriebenen um HCl unterscheidet. Derselbe scheidet sich alsbald unter heftiger Kohlensäureentwicklung in kleinen weifsen Krystallflittern aus, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich sind. Er zersetzt sich ohne zu schmelzen gegen 200° unter Bräunung; bei stärkerem Erhitzen tritt ein unangenehmer Geruch auf und Kohle bleibt zurück. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung.

Wie D. Amato (1) gefunden hat, wirkt *Jodkalium* auf *Chloralhydrat* bei Gegenwart von Wasser oder wässerigem Alkohol in der Weise zersetzend ein, dafs sich Jod ausscheidet und Chloroform gebildet wird; bei der Einwirkung des *Jods* selbst bei Gegenwart von Wasser zerfällt Chloralhydrat in Chloroform und Kohlensäure. Amato untersuchte auch die Einwirkung der *Jodsäure* auf Chloralhydrat in der Erwartung, ein Jodal zu erhalten. Erhitzt man Chloral (5 g) mit Jodsäure (6 g) und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so bildet sich unter Jodausscheidung Chloroform, Kohlensäureanhydrid und Dreifach-Chlorjod. Schmilzt man die geöffnete Röhre wieder zu und erhitzt bis 120°, so verschwindet das ausgeschiedene Jod wieder, indem es sich mit weiterem Chlor vereinigt. Genau ebenso verläuft die Reaction beim Erhitzen am Rückflufskühler, nur dafs das ausgeschiedene Jod sich nicht wieder löst. Es ist bemerkenswerth, dafs auf *Chloroform* eine Lösung von Jodsäure erst bei etwa 200° unter Bildung von Chlorjod einwirkt, Jod und Wasser aber selbst bei 200° noch nicht auf Chloroform reagiren.

E. W. Davy (2) hat den schon von Walz (3) beschriebenen Körper, welcher bei der Einwirkung von *Schwefelammonium* auf *Chloralhydrat* entsteht, genauer untersucht. Chloralhydrat in wässeriger Lösung wird beim Zusatz von Schwefelammonium erst tiefgelb, dann orange, rothbraun, endlich fast

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 427. — (2) Phil. Mag. [4] 48, 247 (1874). — (3) Jahresber. f. 1872, 441.

schwarz. Dabei tritt Erwärmung ein, der Geruch des Schwefelammoniums verschwindet, während der von Ammoniak und Chloroform auftritt. Gleichzeitig bildet sich mehr oder weniger eines hellbraunen festen Körpers. Scheinbar derselbe Körper fällt in reichlicher Menge beim Ansäuern der Flüssigkeit aus. Er stellt nach der Reinigung (1) ein amorphes hellbraunes Pulver dar vom spec. Gew. 1·62, welches beim Erhitzen einen eigenthümlichen Geruch entwickelt, raucht, theilweise schmilzt und mit purpurfarbiger Flamme unter Hinterlassung von Kohle verbrennt. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Es löst sich leicht in Alkalien, kohlens. Alkalien, Schwefelalkalien, Baryt- und Kalkwasser und wird aus der rothbraunen Lösung durch Säuren scheinbar unverändert gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner, beim Erhitzen fast schwarzer Farbe; durch Wasser scheint es unverändert gefällt zu werden. Starke Salpetersäure oxydirt und löst die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, schwache (ebenso schwache Schwefelsäure und ziemlich starke Salzsäure) übt selbst beim Kochen keine Wirkung aus. Der Körper besitzt nach Davy die Formel $C_{18}H_{24}S_{18}N_4O_6$ und entsteht nach der Gleichung:



$$9\,C_2HCl_3O,\,H_2O + 16\,(NH_4)_2S + 2\,H_2S = C_{18}H_{24}S_{18}N_4O_6 + 27\,NH_4Cl + NH_3 + 5\,S + 12\,H_2O.$$

Ueber das *Chloralid* liegen zwei Mittheilungen vor. J. Grabowski (2) kommt zu dem Schlufs, dafs die von Kekulé (3) für die Darstellung des Chloralids vorgeschriebene Menge rauchender Schwefelsäure viel zu grofs sei. Digerirt man auf dem Wasserbade Chloral mit dem gleichen Vol. rauchender Schwefel-

(1) 400 Grains Chloralhydrat wurden in 10 Unzen Wasser gelöst, Schwefelwasserstoff durchgeleitet bis zum Vorwalten, dann allmählich Schwefelammonium zugesetzt. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag mit kaltem und zuletzt mit heifsem Wasser völlig ausgewaschen, getrocknet, zur Entfernung von beigemischtem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt und über Schwefelsäure, zuletzt bei 100° getrocknet. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1433. — (3) Jahresber. f. 1858, 293.

säure, so entweicht keine schweflige Säure und desungeachtet wird alles Chloral in Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt:



$$S_2O_7H_2 + C_2HCl_3O = 2\,CO + 3\,ClH + 2\,SO_2.$$

Am zweckmäfsigsten erhitzt man 1 Th. rauchender Schwefelsäure mit 3 Th. Chloral am Rückflufskühler so lange, bis die Temperatur der Mischung 105° erreicht. Die Reaction verläuft dann nach der Gleichung :



$$S_2O_7H_2 + 3\,C_2HCl_3O = C_5H_2Cl_6O_3 + 2\,SO_3ClH + ClH + CO\ (1).$$

Wird jedoch das Erhitzen weiter über 105° fortgesetzt, so wirkt SO_3ClH auf die Chloroform- resp. Chloralgruppen des Chloralids zersetzend ein, so dafs man als Endproduct erhält :



$$2\,S_2O_7H_2 + 6\,C_2HCl_3O = C_5H_2Cl_6O_3 + 2\,S_2O_5Cl_2 + 7\,CO + 8\,ClH.$$

Steigert man die relative Menge des Chlorals, so hätte man z. B.:



$$S_2O_7H_2 + 8\,C_2HCl_3O = 3\,C_5H_2Cl_6O_3 + S_2O_5Cl_2 + CO + 4\,ClH\ (2);$$



$$S_2O_7H_2 + 10\,C_2HCl_3O = 4\,C_5H_2Cl_6O_3 + S_2O_5Cl_2 + 4\,ClH.$$

Man käme also schliefslich dahin, dafs alles nascirende Kohlenoxyd zur Bildung von Chloralid durch Einwirkung auf weitere Chloralmoleküle verbraucht würde. Die Erfahrung stimmt hiermit jedoch nicht überein, denn bei einem nach dem letzten Verhältnifs angestellten Versuch blieb immer noch sehr viel Chloral und Kohlenoxyd unverbunden. — Das Chloralid schmilzt nach Grabowski bei 114 bis 115° und siedet unter 734 mm Druck bei 268°. Aus Alkohol krystallisirt es in langen Prismen, von schwachem, beim Erwärmen durchdringendem Geruch. Es löst sich in kochender rauchender Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten wieder unverändert aus. Mit Wasser mehrere Tage auf 200° erhitzt, zersetzt es sich unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Beim

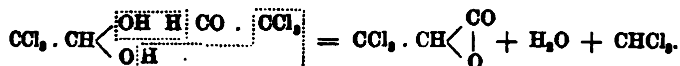
(1) Das Schwefelsäureoxychlorid wurde durch Fractioniren isolirt und durch den Chlorgehalt, Siedepunkt (146 bis 148°) und Verhalten gegen Wasser constatirt. — (2) Bei einem unter Einhaltung dieses Verhältnisses ausgeführten Versuch wurde neben Chloralid eine bei 145° siedende Flüssigkeit erhalten, welche sich mit Wasser nur langsam zu Schwefelsäure und Salzsäure zersetzte und sich somit als $S_2O_5Cl_2$ erwies.

mehrstündigem Erhitzen mit Anilin auf 180° entsteht eine rothe Masse, welche viel salzs. Anilin enthält. Die Dampfdichte des Chloralids wurde nach Dumas in einem Metallbade von 300° bestimmt und = 11·30 gefunden; die Formel $C_5H_2Cl_6O_3$ verlangt 11·15. Auf Grund Seiner und Anderer Versuche giebt Grabowski dem Chloralid die Formel $CO\langle{O-CH-CH_3 \atop O-CH-CH_3}$.

Tieferen Einblick in die Natur des *Chloralids* gewähren einige von O. Wallach (1) ausgeführte Reactionen. 1. Wird Chloralid bei Gegenwart von Alkohol unter möglichster Vermeidung von Erwärmung mit Zink und Salzsäure behandelt, so entsteht Aldehyd und eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt werden kann und welche theilweise auch schon durch Zusatz von Wasser zum ursprünglichen Reactionsproduct als Oel ausfällt. Aus der vom Aether befreiten Flüssigkeit setzen sich nach kurzer Zeit reichliche Krystalle von *Dichloracrylsäure* (2) ab; die Mutterlauge enthält unzersetzt siedende Säureäther und einige andere noch nicht näher untersuchte Producte. 2. Läfst man eine alkoholische Lösung von Chloralid einige Monate lang stehen oder erhitzt sie kurze Zeit im zugeschmolzenen Rohr (wie hoch? S.), so zerfällt sie glatt in Chloralalkoholat und eine Verbindung $C_5H_7Cl_3O_3$, welche bei 66 bis 67° schmilzt und bei 233 bis 237° unzersetzt siedet, und mit dem *Trichlormilchsäureäther* von Pinner (3) auch sonst vollständig identisch ist. Das Chloralid erscheint hiernach als Trichlormilchsäure - Trichloräthylidenäther $CCl_3 . CH\langle{CO-O \atop O}\rangle HC . CCl_3$. Die Bildung der Dichloracrylsäure durch Reduction des Chloralids erscheint als analog der Reduction der Trichlormilchsäure zu Monochloracrylsäure (4). Man

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1578. — (2) Dieser Bericht : Säuren der Fettreihe. — (3) Jahresber. f. 1872, 505. — (4) Pinner, Jahresber. f. 1874, 586 und dieser Bericht : Säuren der Fettreihe.

könnte annehmen, dafs durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure aus dem Chloralhydrat zuerst *Trichlorlactid* neben Chloroform entstände :



$$CCl_3 . CH\langle^{OH\ H\ CO\ .\ CCl_3}_{OH} = CCl_3 . CH\langle^{CO}_{O} + H_2O + CHCl_3.$$

Das Trichlorlactid würde sich im Entstehungszustand mit Chloral zu Chloralid verbinden, das Chloroform aber durch die Schwefelsäure gemäfs der von Armstrong (1) gegebenen Gleichung

$$2 SO_3 + CHCl_3 = CO + HCl + S_2O_5Cl_2$$

zersetzt werden. Das Kohlenoxyd wäre somit ein durch die Natur der Reaction bedingtes Zersetzungsproduct (vgl. den vorigen Artikel). Die Chloralidbildung ist somit als ein neuer Fall der Aldehydcondensation aufzufassen.

Nach N. Lubawin (2) ist es zur Bereitung von *Glyoxal* vortheilhafter, den Alkohol (3) durch eine 50proc. wässerige Lösung von Aldehyd zu ersetzen. In Cylindern von $^1/_4$ l Inhalt ist die Oxydation in einer Woche beendet. Das eingedampfte Product besteht hauptsächlich aus Glyoxal. Aus 100 g Aldehyd erhält man 45 bis 100 g der umkrystallisirten Verbindung von Glyoxal und Natriumdisulfit. Lubawin bestätigte ferner die von Debus (3) aufgestellte Formel des *Glyoxalins*, als dessen Molekül Er jedoch $C_6H_8N_4$ anzusehen geneigt ist, sowie die Entstehung von *Ameisensäure* bei seiner Darstellung.

Die von L. Henry (4) beschriebene Umwandlung des flüssigen *Acroleïnbromids* durch Salpetersäure in einen festen Körper findet nach E. Linnemann und C. Penl (5) keineswegs immer statt; auch wird diese Umwandlung nicht ausschliefslich durch Salpetersäure bewirkt, sondern tritt auch bei längerem Stehen des Acroleïnbromids für sich oder unter Wasser ein. Das unter Salpetersäure fest gewordene kann nicht, wie Henry angiebt, aus Wasser, wohl aber aus kochendem Benzol umkrystallisirt werden und stellt dann mikroskopische Säulen dar, welche bei

(1) Jahresber. f. 1870, 397. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 768 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1858, 397. — (4) Jahresber. f. 1874, 518. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1097.

66° schmelzen und sich bei mäßsiger Temperaturerhöhung sehr leicht zersetzen. Das unter Wasser fest gewordene war in Benzol etwas leichter löslich, krystallirte in denselben mikroskopischen Formen und schmolz bei 60°; beim Aufbewahren ging es unter gelinder Bromwasserstoffentwicklung wieder in die flüssige Modification über, welche noch die Eigenschaft besafs, unter Wasser wieder fest zu werden. Bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure auf Acroleïnbromid entsteht Dibrompropionsäure (1).

A. Pinner (2) ist durch neue Analysen des aus dem von Ihm *Propargylen* genannten Kohlenwasserstoff C_3H_2 (3) dargestellten Tribromids, sowie durch directe Analyse des Kohlenwasserstoffs selbst zu dem Schlufs gekommen, dafs der letztere die Formel C_3H_4 besizt und wahrscheinlich mit dem gewöhnlichen *Allylen* identisch ist, das Tribromid aber der Formel $C_3H_3Br_3$ entspricht. Hiernach ist auch das *Dichlorallylen*, aus welchem der Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Natrium entsteht, als *Allylendichlorid* $C_3H_4Cl_2$ und der bisher als *Crotonchloral* bezeichnete Körper, durch dessen Zersetzung das Dichlorallylen erhalten wird, als *Butylchloral* $C_4H_5Cl_3O$ anzusprechen. Sowohl die älteren Analysen derselben (4) als die neuerdings mit der letzteren Substanz ausgeführten stimmen im Wasserstoffgehalt weit besser mit den angeführten Formeln, als mit den älteren, um H_2 ärmeren überein. Die weiter sich ergebende Folgerung, dafs auch die durch Oxydation des Chlorals entstehende Säure als *Trichlorbuttersäure* $C_4H_5Cl_3O_2$ und nicht als *Trichlorcrotonsäure* aufzufassen sei, fand Pinner dadurch bestätigt, dafs dieselbe schon durch Erhitzen mit pulverförmigem Silber auf 160°, also durch directe Chlorentziehung, in die *Monochlorcrotonsäure* von Sarnow (5) $C_4H_5ClO_2$ übergeht und umgekehrt aus letzterer durch directe Chloraddition entsteht. Ebenso nimmt *Monochlorcrotonaldehyd* (6) Chlor ohne wesentliche Salzsäureentwicklung auf und verwandelt sich dadurch in sogenanntes

(1) Dieser Bericht: Säuren der Fettreihe. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1561. — (3) Dieser Bericht S. 271. — (4) Jahresber. f. 1870, 604. — (5) Jahresber. f. 1871, 578. — (6) Dieser Bericht S. 466.

Crotonchloral, d. h. Butylchloral ($C_4H_5ClO + Cl_2 = C_4H_5Cl_3O$) und in gleicher Weise hat man sich auch die Entstehung des letzteren bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd zu denken.

F. Gäss und C. Hell (1) sowie G. Bruylants (2) beobachteten das Entstehen von *polymerem Valeraldehyd* bei längerer Berührung von Valeraldehyd mit *Kaliumcarbonat.* Läfst man Valeral über frisch geglühtem Kaliumcarbonat stehen, so verdickt es sich und nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, schneller bei 40 bis 50° Honigconsistenz an. Dieser, schon von Borodin (3) erhaltene Körper, welcher sich an der Luft nicht verändert und weder mit Ammoniak noch mit Disulfiten eine Verbindung eingeht, ist ein polymeres Valeral, da er beim Destilliren oder Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° in gewöhnliches Valeral zurückgeht. Seine Consistenz ist von der Temperatur abhängig; bei 60 bis 70° ist er relativ dünnflüssig, bei —45° so zähe, dafs er nicht mehr fliefst, ohne jedoch völlig zu erstarren. Bruylants konnte dagegen durch Pressen der verdickten und mit Wasser gewaschenen Masse zwischen Fliefspapier einen festen Körper isoliren, der nach dem Umkrystalliren aus Aether feine seidenglänzende Nadeln von der Zusammensetzung des Valeraldehyds bildete. Die Dampfdichte ergab sich gleich der des letzteren, so dafs in der Wärme ein Zerfall eintritt. Die Nadeln lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, noch leichter in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; sie schmelzen bei 83 bis 84°. Bei stärkerem Erhitzen (gegen 108°) zersetzen sie sich in eine Flüssigkeit, welche mit Disulfiten und Silberlösung die Aldehydreaction giebt und nur schwierig durch Abkühlung wieder fest wird (4). Bruylants beobachtete auch eine analoge Einwirkung des kohlens. Kalis auf *Oenanthaldehyd* (5). Der *polymere Oenanthaldehyd,* durch Umkrystallisiren gereinigt, schmilzt bei 51 bis

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 369. — (2) Daselbst, 414. — (3) Jahresber. f. 1873, 476. — (4) Die Eigenschaften dieses festen Polymeren kommen denen der von Borodin erhaltenen Krystalle nahe, welche jedoch nach Borodin die Formel $C_{20}H_{42}O_3$ haben. — (5) Borodin, Jahresber. f. 1872, 452.

52°. Gegen 160 bis 170° destillirt eine Flüssigkeit, welche bei Abkühlung leicht erstarrt, vor dem Festwerden aber mit Disulfiten und Silbernitrat die charakteristischen Reactionen liefert. *Acetaldehyd* verharzt unter denselben Bedingungen nach 2 bis 3 Tagen vollständig; *Benzaldehyd* liefert nur sehr wenig Benzoïn und geht gröfstentheils in Benzoësäure über; *Acroleïn*, mit Kaliumcarbonat in einer Kohlensäureatmosphäre zusammengebracht, wird nach 14 Tagen fest und zeigt dann alle Eigenschaften des *Disacryls* von Redtenbacher.

Wesentlich andere Producte, nämlich *Condensationsproducte des Valerals*, erhielten Gäfs und Hell (1) beim Kochen von Valeraldehyd mit kohlens. Kali. Nach etwa zwei Stunden ist die anfangs trübe Flüssigkeit wieder klar geworden und damit die Reaction beendet. Dieselbe erstreckt sich stets nur auf etwa die Hälfte des Valerals, welches dabei in höher siedende Producte übergeht, während der andere (etwas gröfsere) Theil intact bleibt. Der nach dem Abdestilliren des letzteren verbleibende Rückstand zerlegt sich beim Fractioniren in einen, an Menge überwiegenden, Theil vom Siedep. 187 bis 191° (189·9 bis 194° corr.) bei 742 mm und der Formel $C_{10}H_{18}O$ (= 2 $C_5H_{10}O$ — H_2O), einen weit kleineren vom Siedep. 235 bis 240° und der (noch etwas zweifelhaften) Formel $C_{15}H_{28}O_2$ (= 3 $C_5H_{10}O$ — H_2O) und einen Antheil, welcher scheinbar bei 265 bis 270° siedet und der Formel $C_{20}H_{38}O_3$ (= 4 $C_5H_{10}O$ — H_2O) entspricht, bei fortgesetztem Destilliren sich jedoch in Wasser und die vorigen, sowie in noch höher siedende Verbindungen spaltet. Ein Condensationsproduct $C_{20}H_{38}O_3$ ist schon von Borodin (2) (aber als unzersetzt siedend) beschreiben worden. Den Körper $C_{10}H_{18}O$ haben aufser Letzterem Riban (3) und Kekulé (4) erhalten. Gäfs und Hell beschreiben ihn als gelbliches, am Lichte allmählich farblos werdendes Oel, welches bei niederen Temperaturen dickflüssig wird, jedoch bei —45° noch nicht völlig erstarrt. Spec. Gew. bei 0°

(1) a. a. O. — (2) Jahresber. f. 1872, 451. — (3) Daselbst, 432. — (4) Daselbst, 485.

= 0·861, bei 14° = 0·851, bezogen auf Wasser von 0°. Es besitzt einen starken, an Valeriansäureamyläther erinnernden Geruch, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es verbindet sich weder mit Ammoniak, noch (entgegen Borodin) mit Disulfiten, reducirt aber beim Kochen Silberoxyd oder ammoniakalische Silberlösung. Auf Phosphorsäureanhydrid reagirt es heftig unter Bildung von Kohlenwasserstoffen der Formel $(C_5H_8)_n$, mit Brom entsteht ein ölartiges Product. Von Wasser wird es selbst bei 250° nicht verändert. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird es zum kleineren Theile in Valeriansäure, zum gröſseren in ein braunes zähes Condensationsproduct verwandelt, welches weder für sich, noch mit Wasserdämpfen destillirbar ist und der Formel $C_{30}H_{52}O_2$ zu entsprechen scheint.

Leitet man nach G. Bruylants (1) trockene *Salzsäure* in stark abgekühlten *Valeraldehyd*, so wird dieselbe stark absorbirt. Die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet sich bald in Wasser und in ein Oel, welches nach dem Trocknen bei 150 bis 250° übergeht und zum groſsen Theil aus dem bei 180° siedenden Aether $(C_5H_{10}Cl)_2O$ besteht.

Aromatische Aldehyde.

Wie im vorigen Bericht S. 521 erwähnt wurde, hatten schon Tiemann und Haarmann ein *Acetylderivat des Vanillins*, obwohl nicht in reinem Zustande erhalten. F. Tiemann und Nagajosi Nagai (2) haben jetzt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Vanillin einem erneuten Studium unterworfen. Vanillin löst sich in Essigsäureanhydrid leicht auf. Aus der 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirten Lösung scheidet sich, wenn man dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, ein rothgelbes Oel aus. Schüttelt man die ätherische Lösung des-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 414. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1142.

selben mit einer Lösung von saurem schwefligs. Natron, so nimmt letztere das entstandene *Acetovanillin* sowie etwas unangegriffenes Vanillin auf, die ätherische Lösung aber hinterläſst beim Verdunsten regelmäſsige sechsseitige Tafeln einer Verbindung $C_{14}H_{16}O_7$, welche als *Essigsäure-Acetovanillinaldehyd* :



anzusehen ist. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden, schmilzt bei 88 bis 89° und besitzt nicht mehr Vanillegeruch. Aus der Natriumhydrosulfitlösung konnte von Vanillin absolut freies Acetovanillin bislang nicht erhalten werden.

Nach F. A. Flückiger (1) beruht die geläufige Angabe, daſs das *Bittermandelöl* in 30 Th. Wasser löslich sei, auf einem Irrthum. Das reine, aus der Natriumdisulfitverbindung abgeschiedene Oel löst sich selbst in 300 Th. Wasser noch nicht vollständig.

Die dem Bittermandelöl entsprechende Selenverbindung, den *Benzselenaldehyd* $C_6H_5.CHSe$ hat G. Cole (2) durch Erhitzen von Benzalchlorid mit einer Selenkaliumlösung (3) erhalten. Ist die Ausscheidung des Chlorkaliums beendet, so gieſst man die Flüssigkeit heiſs davon ab; beim Erkalten scheidet sich der Benzselenaldehyd in schönen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 70° ab. Dieselben besitzen einen sehr unangenehmen Geruch; sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Blausäure und Salzsäure wirken selbst bei 30stündigem Erhitzen auf 100° nicht darauf ein, ebensowenig Ammoniak auf die ätherische Lösung des Aldehyds.

In Dingl. polyt. J. (4) schlägt ein Anonymus vor, die *Vanillingewinnung* mit der Holzstofffabrikation zu verbinden. Die Flüssigkeit, welche von der Behandlung des Nadelholzes mit

(1) Arch. Pharm. [3] **7**, 103; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 263. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1165. — (3) Dieselbe wurde durch Erhitzen von Pentaselenphosphor mit alkoholischer Kalilösung dargestellt. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 372.

Natronlauge unter hohem Druck abfällt, soll nach dem Ansäuern nach einigen Tagen einen Vanillingeruch zeigen. Genauer nachgewiesen ist die Bildung des Vanillins bei dieser Operation nicht.

Behandelt man nach F. Tiemann (1) *Vanillin* mit heifser alkoholischer Kalilauge, so wird es so wenig wie Salicylaldehyd in den entsprechenden Alkohol übergeführt. Die für die Darstellung des Saligenins von Reinecke und Beilstein (2) mit Erfolg angewendete Methode (Behandlung mit Natriumamalgam) führt dagegen auch beim Vanillin zum Ziele. Vanillin, mit Wasser oder stark verdünntem Alkohol übergossen, löst sich beim Zufügen von Natriumamalgam alsbald zu einer anfangs rothen, später hellgelb werdenden Flüssigkeit. Man setzt von Zeit zu Zeit etwas frisches Amalgam hinzu und läfst die Flüssigkeit mit demselben so lange (etwa 8 bis 10 Tage) in Berührung, bis sich in derselben kein Vanillin mehr nachweisen läfst (3). Neutralisirt man nun die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, so wird sie schwach roth und es beginnt eine Abscheidung prismatischer weifser Krystalle, die nach etwa 6 bis 8 Stunden beendet ist. Die Krystalle besitzen die Formel eines *Hydrovanilloïns* $C_{16}H_{18}O_6$. Sie sind unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heifsem Wasser und siedendem Alkohol; in Alkalien lösen sie sich leicht und werden bei vorsichtigem Neutralisiren wieder unverändert abgeschieden. Das *Hydrovanilloïn* schmilzt bei 222 bis 225° (uncorr.) unter Bräunung und Zersetzung; es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure glänzend grün und löst sich dann mit rothvioletter Farbe. — Das Filtrat von den Krystallen enthält den *Vanillylalkohol*, welcher durch Ausschütteln mit Aether als gelbliches, nicht destillirbares, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen wird. Er wird von verdünnten Säuren verharzt (Vanilliretin), von concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe gelöst.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1123. — (2) Jahresber. f. 1863, 349. — (3) Vgl. diesen Bericht: „Analytische Chemie".

Aethylvanillin oder *Aethylmethylprotocatechualdehyd* erhält man nach F. Tiemann (1) leicht, indem man das Kaliumsalz des Vanillins (durch Verdampfen der alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Vanillin und Kalihydrat dargestellt) einige Stunden mit absolutem Alkohol und Aethyljodid am Rückflußkühler kocht. Die nach bekannten Methoden vom Jodkalium getrennte Verbindung wird durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Thierkohle entfärbt und nach Entfernung des Aethers durch Schütteln mit heißem Wasser von etwa unverändert gebliebenem Vanillin befreit. Das *Aethylvanillin* $C_6H_3\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\\COH\end{matrix}\right.$ bildet große prismatische, oft auch tafelförmige Krystalle, welche bei 64 bis 65° schmelzen, bei 62 bis 61° wieder erstarren und unzersetzt sublimiren. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in heißem Wasser; in verdünnten Alkalien ist es nicht löslicher als in Wasser. Natriumdisulfitlösung nimmt es beim Schütteln leicht auf, auch aus ätherischer Lösung, eine Eigenschaft, die man mit Vortheil zur Reinigung benutzen kann. Verdünnte Mineralsäuren verändern die Lösungen des Aethylvanillins nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert mit schwach gelber Farbe, concentrirte Salpetersäure erzeugt leicht Nitrosubstitutionsproducte. Durch oxydirende Agentien wird es glatt in bei 193 bis 194° schmelzende *Aethylvanillinsäure* übergeführt, die mit der von Gräbe und Borgmann (2) durch Oxydation von Aethyleugenol erhaltenen, neuerdings von Wassermann (3) untersuchten Aethylmethylprotocatechusäure identisch ist. — Das Aethylvanillin ist somit von dem isomeren Coniferylalkohol (vgl. S. 437) gänzlich verschieden. — *Methylvanillin* oder *Dimethylprotocatechualdehyd* $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_2\\COH\end{matrix}\right.$ wird auf analoge Art erhalten und bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssi-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1127. — (2) Jahresber. f. 1871, 622. — (3) Dieser Bericht S. 440.

ges Oel, das bei 285° (uncorr.) siedet, in einer Kältemischung erstarrt und bei 15 bis 20° wieder schmilzt. In der Löslichkeit und im Verhalten gegen Disulfite und gegen Salpetersäure gleicht es dem Aethylvanillin. Oxydirt liefert es bei 174° schmelzende Dimethylprotocatechusäure. — Aethyl- sowohl wie Methylvanillin besitzen einen deutlichen Vanillegeruch.

Aus *Cuminaldehyd* hat A. Raab (1) durch Einwirkung von *Amiden* die folgenden Verbindungen erhalten, welche den von Roth (2) aus Benzaldehyd dargestellten homolog sind. *Cuminyldiacetimid* $C_9H_{11} : CH(NH . C_2H_3O)_2$ bildet sich, wenn man 1 Mol. Cuminaldehyd mit 2 Mol. Acetamid 4 bis 5 Stunden im Paraffinbade auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dieser Zeit wird der anfangs aufwärts gerichtete Hals der Retorte abwärts gekehrt, Wasser und unverändertes Cuminol abdestillirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der neue Körper (7 Proc. des angewandten Aldehyds) in kleinen weifsen seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 212° schmelzen und sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol, etwas schwieriger in Aether lösen. Erwärmt man ihn mit verdünnter Salzsäure, so destillirt Cuminol über. Alkalien sind ohne Einwirkung. *Cuminyldibenzimid* $C_9H_{11} . CH(NH . C_7H_5O)_2$ entsteht auf analoge Art bei Anwendung von Benzamid und wird aus dem braunen Rohproducte, nach Entfernung harziger Producte vermittelst Aether, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol isolirt. Weifse seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 224°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol und in Aether.

Br. Radziszewski (3) hält gegenüber dem Einwand von Symons und Zincke (4) an der von Ihm (5) ausgesprochenen Identität des Ketons aus benzoës. und phenylessigs. Kalk mit dem *Desoxybenzoïn* und somit an Seinen Formeln für die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1150. — (2) Jahresber. f. 1870, 623. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 756. — (4) Jahresber. f. 1873, 479. — (5) Daselbst, 478.

Körper der Benzoïngruppe fest, nachdem Er das Keton nochmals in gröfserer Menge dargestellt und nach bekannten Methoden der Reihe nach in das Dibromid $C_{14}H_{10}Br_2O$, in Benzil und Benzilsäure übergeführt hatte. Die so erhaltenen Derivate erwiesen sich identisch mit den durch diese Namen sonst bezeichneten Körpern. Den Schmelzpunkt derselben fand Er bei resp. 110 bis 112°, 97° und 150°.

Ketone

Nach D. Pawloff (1) kann man bei der *Darstellung von Ketonen* mittest zinkorganischer Verbindungen und Säurechloriden 2 Mol. der letzteren auf 1 Mol. der ersteren nehmen. Die hochsiedenden ölartigen Producte, die sich nebenbei in geringer Menge bilden, sind dem Mesityloxyd nahe stehende Condensationsproducte. So erhält man aus Valerylchlorid und Zinkmethyl als Nebenproduct $C_{12}H_{22}O = 2 \frac{C_4H_9}{CH_3}{>}CO - H_2O$ (Siedep. 217 bis 219°), aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl $C_{10}H_{18}O = 2 \frac{C_3H_7}{CH_3}{>}CO - H_2O$ (Siedep. 190 bis 192°). Diese Verbindungen vereinigen sich mit Chlor- und Jodwasserstoffsäure zu $C_{12}H_{23}ClO$, $C_{12}H_{23}JO$, $C_{10}H_{19}ClO$, $C_{10}H_{19}JO$. Die letztere krystallisirt.

Wie Ad. Lieben (2) mittheilt, hat M. Hercz das *Oxydationsgesetz der Ketone* von Popoff (3) für Dimethyl- und Methylpropylketon auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel als chroms. Kali und Schwefelsäure bewährt gefunden. Denn auch mit freier Chromsäure, mit Kaliumpermanganat (in neutraler, alkalischer und saurer Lösung) und mit Brom und Silberoxyd gab das erstere constant Essigsäure und Kohlensäure (daneben bisweilen etwas Ameisensäure), das letztere Essigsäure,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 767 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1021. — (3) Jahresber. f. 1871, 525.

Propionsäure und Kohlensäure. Entgegen den Angaben von Péan de St. Gilles (1) fand Hercz, dafs Aceton sowohl von gelöstem, als von festem Kaliumpermanganat angegriffen wird.

Bekanntlich enthält fast alles käufliche *Aceton Methylalkohol*. G. Kasanzeff (2) erhielt aus 50 g eines solchen mit Jodwasserstoff 45 g Methyljodid, woraus sich ein Gehalt von etwa 20 Proc. an Methylalkohol berechnet. V. Hemilian (3) fand ein hochsiedendes (70 bis 80°) käufliches Aceton zu etwa $^1/_4$ aus *Aethylalkohol* bestehend.

C. Bischoff (4) machte eingehendere Mittheilung über *Chlorderivate des Acetons*. Vollkommen reines, aus der Natriumdisulfitverbindung abgeschiedenes Aceton, verhält sich gegen Chlor insofern wesentlich verschieden von dem käuflichen methylalkoholhaltigen, als das erstere als Endproduct Trichloraceton liefert, während bei letzterem die Chlorirung leicht bis zum Tetrachloraceton geht; andererseits nimmt das methylalkoholhaltige beim Durchleiten von Chlor sehr bald eine gelbgrüne Färbung an, welche dann leicht auf Sättigung gedeutet wird, obwohl es noch weit davon entfernt ist (5). Absolutes Aceton bleibt beim Sättigen mit Chlor in der Kälte vollständig farblos und verwandelt sich dabei in fast vollständig reines *Dichloraceton*, welches nach wenigen Destillationen (die absorbirte Salzsäure entfernt man zuvor am besten durch Digestion am Rückflufskühler) constant bei 120° siedet und einen angenehmen, etwas scharfen, einen süfsen Nachgeschmack lassenden Geruch besitzt. Sorgt man nicht gut für Abkühlung und ist das Chlor nicht absolut trocken, so geht die Reaction weiter und schreitet bei schliefslicher Erwärmung und Sättigung im Sonnenlicht etwa in der Hälfte des Productes bis zum Trichloraceton fort. Beim Fractioniren dieses

(1) Jahresber. f. 1858, 585. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 435 (Corresp.). — (3) Daselbst, 661. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1329. — (5) Bischoff findet hierin die Erklärung dafür, dafs Er (Jahresber. f. 1872, 454) früher, obwohl nach der Vorschrift von Borsche und Fittig arbeitend, statt Dichloraceton Monochloraceton erhalten hatte. Dasselbe gilt wohl auch für die Angaben von Kriwaxin (Jahresber. f. 1871, 529).

Productes erhält man zwischen den Siedepunktsmaximis 120° und 170° (Siedep. des Trichloracetons) unbedeutende Zwischenproducte, aus denen sich mitunter, jedoch nicht immer, durch weiteres Fractioniren und Entfernung des noch beigemischten Trichloracetons durch Zusatz von Wasser und Ausfrierenlassen des Hydrats (s. unten) eine bei 140 bis 150° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Dichloracetons isoliren liefs, welche jedoch bei wiederholter Destillation immer niedriger siedete. Bischoff hält sie daher wie das Product von Barbaglia (1) für ein *polymeres Dichloraceton* (2). Die um 170° siedende Fraction besteht gröfstentheils aus Trichloraceton. Dasselbe ist schon von Bouis (3) aus Holzgeist, von Krämer (4) aus rohem Isobutylaldehyd erhalten worden und verdankte seine Entstehung in beiden Fällen dem Gehalt der angewendeten Materialien an Aceton. Es besitzt die von Krämer beschriebenen Eigenschaften. Seine Fähigkeit, mit Wasser, zumal in der Winterkälte, das ebenfalls schon von Letzterem beschriebene *Trichloracetonhydrat* $C_3H_3Cl_3O + 2 H_2O$ zu bilden, ermöglicht seinen Nachweis auch schon in geringer Menge und begünstigt wesentlich die Reindarstellung. Mit Natriumdisulfit verbindet sich das Trichloraceton nicht mehr. Mit Anilin und Kalilauge entwickelt es sofort den Geruch des Cyanphenyls, giebt aber beim Erhitzen mit Wasser auf 100° nicht Chloroform, sondern Salzsäure, Kohlensäure, Essigsäure und hauptsächlich eine braune, zum Syrup eintrocknende Substanz. Beim Digeriren mit schwachem Barytwasser erhält man fast alles Chlor als Chlorbaryum wieder und die braune Lösung liefert stark nach Caramel riechende Producte. — Zur Darstellung höher gechlorter Producte geht man von methylalkoholhaltigem Aceton aus. Dasselbe färbt sich unter der Einwirkung des Chlors roth, braun, gelb,

(1) Jahresber. f. 1874, 522. — (2) Bischoff stellte auch das isomere Dichloraceton aus Dichlorhydrin dar und erhielt dasselbe als ein Oel, welches nach längerer Zeit in die feste, von Markownikoff (Jahresber. f. 1873, 324) beschriebene Modification überging. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 670. — (4) Jahresber. f. 1874, 345.

endlich gelbgrün. Nicht selten scheidet sich sehr bald ein Oel ab, in welchem sich harte Krystalle bilden; dasselbe, Bouis' Methylenchloromesitat, kann ohne Einflufs auf den Verlauf der Reaction entfernt werden. Das mit Chlor gesättigte Product wird, da es sich in Wasser bedeutend löst, von absorbirtem Chlorwasserstoff wie das Dichloraceton befreit und dann destillirt. Der gröfste Theil geht bei 130 bis 220° und nach dem Fractioniren bei 160 bis 180° über. Fügt man zu dieser Fraction Wasser und setzt dann der Kälte aus, so scheiden sich successive Krystallschichten von *Trichloracetonhydrat, Trichloracetontetrachloracetonhydrat* $C_3H_3Cl_3O + C_3H_2Cl_4O + 6\,H_2O$ und *Tetrachloracetonhydrat* $C_3H_2Cl_4O + 4\,H_2O$ ab. Die zweite Verbindung schmilzt bei 30 bis 32°. Salzsäuregas scheidet aus der geschmolzenen das Anhydrid $C_6H_5Cl_7O_2$ ab, welches sich beim Destilliren in Tri- und Tetrachloraceton zerlegt. Das Tetrachloracetonhydrat schmilzt bei 38 bis 39° und wird durch Salzsäuregas ebenfalls in Wasser und *Tetrachloraceton* gespalten. Dieses ist (obwohl es nach Bischoff bei 177 bis 180° siedet) ein äufserst flüchtiger Körper von furchtbar heftigem Geruch und kommen ihm wahrscheinlich gröfstentheils die bei der Chlorirung des Acetons so oft beobachteten Reizerscheinungen auf Augen und Nase zu. Auch mit Wasserdämpfen ist er (schon bei Sonnenwärme) überaus flüchtig. Mit Anilin und Kali entsteht Cyanphenyl, was für die Constitution CCl_3-CO-CH_2Cl spricht. Das Anhydrid zieht (wie das Trichloraceton) sehr begierig Wasser an und scheint noch ein zweites Hydrat zu bilden. Die Angabe von Bouis, dafs Trichloraceton an der Luft in Tetrachloraceton übergeht, ist unrichtig. — *Derivate der gechlorten Acetone.* Dichloraceton löst sich in starker wässeriger Blausäure beim Erwärmen reichlich unter Bildung von *Dichloracetoncyanhydrin* $\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH)CN$ (1), welches beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade als gelbliches Oel zurückbleibt. Durch

(1) Bezüglich der entsprechenden Monochlorverbindung vgl. Bischoff, Jahresber. f. 1872, 454.

stärkeres Erhitzen wird dasselbe in seine Componenten, durch Alkalien noch tiefer zersetzt. Durch Digestion mit Salzsäure entsteht *Dichloracetonsäure* (1). In analoger Weise verbindet sich das Trichloraceton mit Blausäure zu *Trichloracetoncyanhydrin,* einer gelben öligen Flüssigkeit, die durch Behandeln mit Salzsäure in *Trichloracetonsäure* (1) übergeht.

J. Grabowski (2) hat ebenfalls die Einwirkung des *Chlors* auf *Aceton* untersucht. Er sättigte trockenes, fractionirtes (3), genau zwischen 56 und 57° siedendes Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Chlor, erwärmte dann im Chlorstrome auf dem Wasserbade und destillirte ab. Bis 170° ging neben viel Wasser ein Product über, das durch Fractioniren in zwei bei 115 bis 140° und bei 140 bis 170° siedende Theile zerlegt wurde; der Siedepunkt des letzteren sank bei wiederholter Destillation auf 130 bis 140°, schliefslich auf 120° und das Product erwies sich als gewöhnliches *Dichloraceton.* Grabowski ist daher wie Bischoff (4) der Ansicht, dafs das von Mulder (5) bei der Electrolyse von Aceton und Salzsäure als Nebenproduct erhaltene, bei 135 bis 140° siedende Dichloraceton, sowie das feste Dichloraceton von Barbaglia (6) polymere Modificationen des gewöhnlichen Dichloracetons seien, und dehnt diese Ansicht auch auf das feste Dichloraceton von Markownikoff (7) aus. — Zwischen 170 und 180° destillirte eine Flüssigkeit, die nach der Reinigung bei 186° unter 735 mm Druck siedete, das spec. Gew. 1·330 bei 29° und die Formel $C_5H_7Cl_3O$ besafs und mit Kalihydrat schon in der Kälte Chloroform gab; zwischen 180 und 210° eine Flüssigkeit, die durch Destillation im überhitzten Dampfstrom gereinigt nach vielfachem Fractioniren bei 206 bis 208° siedete. Beim Destilliren färbte sich dieselbe dunkelviolett, hellte sich jedoch nachher wieder auf. Das spec.

(1) Dieser Bericht : Säuren der Fettreihe. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1488. — (3) Grabowski giebt nicht an, ob Sein Aceton nur durch Fractioniren gereinigt war. — (4) Vgl. den vorigen Artikel. — (5) In der Jahresber. f. 1872, 455 citirten Abhandlung. — (6) Jahresber. f. 1874, 522. — (7) Jahresber. f. 1873, 324.

Gew. bei 26° war gleich 1·326, die Zusammensetzung $C_6H_7Cl_3O$ (*Trimesityloxyd?*). Sie besaſs einen durchdringenden Geruch und zersetzte sich mit Kalilauge heftig unter Abscheidung harziger Producte. — Die beiden letzten Substanzen sind wahrscheinlich Condensationsproducte und entstehen vielleicht nach den Gleichungen :



$$5\,C_3H_6O + 7\,Cl_2 = 3\,C_5H_7Cl_3O + 2\,H_2O + 5\,HCl;$$



$$2\,C_3H_6O + 3\,Cl_2 = C_6H_7Cl_3O + H_2O + 3\,HCl.$$

Beide werden durch concentrirte Schwefelsäure unter Salzsäureentwicklung zersetzt.

Im Anschluſs an Seine (1) Versuche über das Phoron theilte L. Claisen (2) über das Verhalten des *Mesityloxyds* das Nachstehende mit. Kocht man Mesityloxyd anhaltend mit verdünnter Salpetersäure, so entstehen zuerst harzartige Producte, schlieſslich Essigsäure und Oxalsäure. Brom wirkt auf Mesityloxyd heftig und unter Bromwasserstoffentwicklung ein; aber eine Lösung von Mesityloxyd in Schwefelkohlenstoff nimmt Brom unter Bildung von *Mesityloxyddibromid* $C_6H_{10}O\,.\,Br_2$ auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt dieses als dunkles Oel zurück und wird durch Destillation mit Wasserdampf von gelblicher Farbe erhalten. Es ist jedoch nur unter Wasser relativ beständig; im trockenen Zustande färbt es sich schon nach einigen Stunden tiefviolett und giebt langsam Bromwasserstoff ab. Selbst im Vacuum ist es nicht destillirbar. Mit den Reductionsproducten des Mesityloxyds hat sich schon Baeyer (3) beschäftigt. Natriumamalgam wirkt lebhaft auf eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd ein; fällt man nach dem Verschwinden des Geruches desselben mit Wasser aus und unterwirft das getrocknete Oel der Destillation, so geht der gröſste Theil ($^3/_4$) zwischen 205 und 225° über und hiervon wieder die Hauptfraction bei 213 bis 217°. Sie entsprach der Formel $C_{12}H_{22}O$. Bisweilen bildet sich auch eine geringe Menge eines festen, zwischen 110 und 120° schmel-

(1) Jahresber. f. 1874, 580. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1256. — (3) Jahresber. f. 1866, 308.

zenden Productes. Claisen untersuchte auch ein hochsiedendes Product, das von Grodzki und Krämer (1) bei der Untersuchung von rohem Holzgeist in gröfserer Menge erhalten war. Er konnte daraus eine bei 125 bis 135° siedende Fraction aussondern, welche mit Natriumdisulfit eine krystallisirte Verbindung einging und sich auch in der Zusammensetzung vom Mesityloxyd unterschied. Aus jener Verbindung durch Sodalösung abgeschieden und über Kaliumcarbonat getrocknet ging der Körper fast vollständig bei 129 bis 131° über.

A. Wischnegradsky (2) hat drei *Homologe des Pinakolins* nach derselben Methode synthetisch dargestellt, welche Butlerow (3) zum gewöhnlichen Pinakolin führte. Durch Einwirkung von Trimethylacetylchlorid auf Zinkäthyl und von *Aethyldimethylacetylchlorid* (4) auf Zinkmethyl resp. Zinkäthyl erhielt Er die nachstehend nebst ihren Eigenschaften beschriebenen Pinakoline :

	Aethylbutylpinakolin	*Methylamylpinakolin*	*Aethylamylpinakolin*
	$C(CH_3)_3$-CO-C_2H_5	$C(C_2H_5)(CH_3)_2$-CO-CH_3	$C(C_2H_5)(CH_3)_2$-CO-C_2H_5
Siedepunkt	125·5 bis 126°	131·5 bis 132·5°	150·5 bis 151·5°
Spec. Gew. bei 0°	0·831	0·842	0·845
„ „ „ 21°	0·810	0·825	0·829
Ausdehnungscoëfficient (0 bis 21°)	0·00109	0·00102	0·00098
Oxydationsproduct :	Trimethylessigsäure	Aethyldimethylessigsäure.	

Bei der Oxydation bleibt also das Carbonyl mit dem tertiären Alkoholradical in Verbindung, welches sich demnach hier wie ein aromatisches Radical verhält.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1492. — (2) Ann. Chem. 178, 103; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 541 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 20, 542. — (3) Jahresber. f. 1874, 529. — (4) Zur Darstellung desselben wurde 1 Mol. Aethyldimethylessigsäure (Jahresber. f. 1874, 616) mit 1 Mol. PCl_5 behandelt und dann noch 2 Mol. trockenes äthyldimethylessigs. Natron hinzugefügt. Aus dem so erhaltenen Gemisch von Chlorid und Anhydrid wurde das Aethyldimethylacetylchlorid durch fractionirte Destillation als farbloses Oel vom Siedepunkt 132° und angenehmem Geruch isolirt.

G. Lawrenowitsch (1) erhielt bei der *Reduction* von *Methyläthylketon* das Pinakon $C_8H_{18}O_2$. Dasselbe krystallisirt gut, schmilzt bei 28° und siedet bei 200 bis 205°. Durch verdünnte Schwefelsäure geht es in das entsprechende Pinakolin $C_8H_{16}O$ über, welches bei 145 bis 150° siedet und einen dem Campher ähnlichen Geruch besitzt.

A. Popoff (2) berichtete über die Oxydationsproducte des *Isopropylhexylketons* $C_{10}H_{20}O$. Derselbe wurde von A. Fuchs durch Destillation von önanthyls. Kalk mit einem Ueberschufs von isobutters. Kalk dargestellt und bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, die zwischen 200 und 210° siedet. Bei der Oxydation erhält man Oenanthylsäure, Essigsäure, Aceton und Kohlensäure.

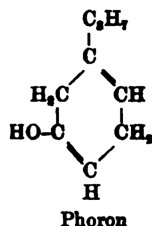
Die von J. Beckmann (3) beschriebene Verbindung $C_{13}H_8SO_3$ geht nach einer Mittheilung Desselben (4) bei mehrtägigem Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200° in lange dünne gelbliche Nadeln von derselben Zusammensetzung über. Durch Umkrystallisiren derselben aus Aetheralkohol erhält man kurze dicke vierseitige Prismen von citronengelber Farbe und dem Schmelzp. 174 bis 175°. Das *Benzophenondisulfodichlorid* $C_{13}H_8O_5S_2Cl_2$ (früher als bei 134° schmelzende Krystalle beschrieben) bildet nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff ein weifses Pulver, welches aus Aether in mikroskopischen weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 121·5°, aus Chloroform in glashellen, farblosen, rhombischen, häufig büschelförmig vereinigten Tafeln vom Schmelzpunkt 138° krystallisirt (5). Erhitzt man dasselbe mit 4 Mol. Phosphorpentachlorid bis zum Schmelzpunkt des letzteren, so geht es zum Theil in *Benzophenondisulfotetrachlorid* $C_{13}H_8O_4S_2Cl_4$ über, welches dem durch Eiswasser abgeschiedenen Reactions-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 767 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1688 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1873, 494. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 992. — (5) Ob diese verschiedenen Zahlenangaben und vielleicht auch der nach den Analysen von 2·41 bis 4·77 Proc. schwankende Wasserstoffgehalt der Verbindung auf Druckfehlern beruhen, ist nicht zu ersehen. *S.*

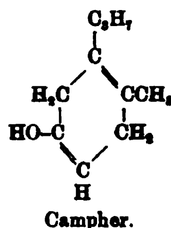
product durch Schwefelkohlenstoff entzogen wird und beim Verdunsten des letzteren als ein amorpher weifser, in Aether und Alkohol schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 128 bis 129° zurückbleibt.

Campher.

C. T. Blanshard (1) stellte Betrachtungen über die *Constitution des Camphers und Phorons* an, welche Ihn dazu führen, diese Körper als Phenole anzusehen. Er giebt die Formeln :



Phoron



Campher.

Phoron verbindet sich nach G. Kasanzeff (2) mit *Jodwasserstoffsäure* zu $C_9H_{16}J_2O$. Diese Verbindung siedet nicht ohne Zersetzung, krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei 13° und zersetzt sich nicht durch Wasser. Mit alkoholischer Kalilauge giebt sie Phoron.

Clin (3) legte der französischen Academie schöne Proben von *Bromcampher* vor, von denen besonders hervorgehoben wird, dafs sie durch directe Einwirkung von Brom auf Campher bei 100° ohne Druck und ohne Destillation erhalten waren. Nach den von Maisch (4) und namentlich von Gault (5) gegebenen Beschreibungen Ihres Verfahrens ist das obige nicht mehr als neu anzusehen.

(1) Chem. News **31**, 111. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 485 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **81**, 284. — (4) Jahresber. f. 1873, 499. — (5) Jahresber. f. 1874, 588.

J. de Montgolfier (1) theilte über die Eigenschaften des *Monobromcamphers* das Folgende mit. Derselbe ist wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr löslich in Chloroform, Kohlenstoffperchlorid, Benzin u. s. w. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol oder Chloroform scheidet er sich in sehr langen Nadeln ab, aus siedendem Alkohol in deutlich ausgebildeten rhombischen Prismen von 109°40′ (2). In alkoholischer Lösung ist die drehende Kraft des Monobromcamphers für den Strahl D 139°. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt sublimirt der Monobromcampher in schönen, feinen, oft mehrere cm langen Nadeln. Er löst sich in kalter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Kalte Salpetersäure ist ohne Einwirkung, kochende oder kalte rauchende Salpetersäure verflüssigt ihn; die von der überschüssigen Säure decantirte ölige Schicht hinterläſst nach einigen Tagen wieder krystallisirten Monobromcampher. Zweiprocentiges Natriumamalgam führt ihn in alkoholischer Lösung in Campher zurück. — *Dibromcampher* erhält man am leichtesten, indem man Campher mit 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren (wie hoch?) erhitzt. Das krystallisirte Product ist noch mit viel Flüssigkeit durchtränkt, mitunter ist der Röhreninhalt auch ganz flüssig. Man überläſst ihn dann einfach sich selbst, wobei sich unter langsamer Bromwasserstoffentwicklung successive Krystalle vom Dibromcampher ausscheiden, bis nur noch ein kleiner flüssiger Rest bleibt, der weniger Brom enthält als dem Dibromcampher entsprechen würde. Der Dibromcampher ist in kaltem Alkohol noch weniger löslich als Monobromcampher, gegen die anderen obengenannten Lösungsmittel, gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Natriumamalgam verhält es sich wie der letztere. Aus der siedenden alkoholischen Lösung scheidet er

(1) Bull. soc. chim. [2] **23**, 253. — (2) Dieser Winkel ist aus einer Messung des Winkels zwischen Prisma und Pinakoïd abgeleitet, welche 126°10′ ergab. Eine von diesen Zahlen (oder auch beide) muſs einen Druckfehler enthalten, denn zusammengehörige Winkel sind entweder 109°40′ und 125°10′ oder 107°40′ und 126°10′. Die Krystallbestimmungen (auch am Dibromcampher) rühren von Dieulafait her.

sich als krystallinisches, fast geruchloses Pulver ab, bei langsamer Krystallisation aus Alkohol oder Chloroform dagegen in schönen rhombischen Prismen von 128°24′ und dem Axenverhältniſs 9003 : 4352 : 4810. Der Dibromcampher besitzt in alkoholischer Lösung die Rotationskraft 102°, welche im Vergleich mit der des Monobromcamphers merklich umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist. — Montgolfier beobachtete, daſs wie seine Bromderivate so auch Campher selbst sich reichlich in Schwefelsäure und Phosphorsäure löst. Beim Schütteln mit sehr concentrirter Salzsäure scheint er sich anfangs zu lösen; es scheidet sich aber bald eine ölige Schicht auf der Oberfläche ab, wie bei Anwendung von Salpetersäure.

R. D. Silva (1) erhielt durch 15stündiges Erhitzen von *Monobromcampher* mit *Natriumäthylat* in zugeschmolzenen Röhren auf 145 bis 150° und Abdestilliren des Productes aus dem Oelbade auſser Alkohol einen festen krystallinischen Körper von eigenthümlichem Geruch und bei 220 bis 240° ohne Zersetzung übergehend. Mit Brom verbindet sich derselbe nur durch Substitution. Aehnliche Producte, deren jedes jedoch einen besonderen Geruch besitzt, wurden mit Natriumpropylat und -isopropylat gewonnen.

J. Tropp (2) erhielt durch Destillation der Blätter von *Ledum palustre* (500 kg) mit Wasser ein Oel, das sehr bald krystallinisch wurde. In Wasser ist diese Substanz, der *Ledumcampher*, fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, aus denen sie in schönen Prismen krystallisirt. Ein Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure geben eine dunkelviolette Färbung. Chlor, Brom und Jod verwandeln das Oel in eine schwarze Masse. Beim Kochen mit Salpetersäure von 1·35 spec. Gew. wurden orangefarbene Krystalle erhalten. Die Analyse des Ledumcamphers führte zu der Formel $C_{28}H_{48}O$.

(1) Bull. soc. chim. [2] 23, 230. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 542 (Corresp.); vgl. übrigens J. Trapp, Jahresber. f. 1868, 808.

E. Schaer und G. Wyss (1) untersuchten den *Cubebencampher*, das Stearopten des Cubebenöls, und fanden die von E. A. Schmidt (2) angegebene Zusammensetzung und Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt, den Sie zu 67° bestimmten, bestätigt. Der von Ihnen untersuchte Campher (5 bis 6 g) hatte sich in lange aufbewahrtem Cubebenöl (25 g) in großen, anscheinend rhombischen Krystallen abgeschieden. Sie versuchten ohne Erfolg, durch wochenlange Abkühlung angeblich aus mehrjährigen Cubeben bereiteten Oeles Campher abzuscheiden. Ihre weiteren Angaben über das Cubebenöl lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben.

Chinone.

Wie bereits im Bericht für 1873 (S. 504) erwähnt wurde, hat R. Fittig (3) das aus Mesitylen entstehende Chinon als *Oxyxylolchinon* $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$ erkannt. Das Vorhandensein der Gruppe OH, durch welches das eigenthümliche Verhalten gegen Alkalien seine Erklärung findet, wird auch dadurch bewiesen, daß das Chinon beim Erwärmen mit Acetylchlorid direct eine gut krystallisirende Acetylverbindung liefert. Durch schweflige Säure wird das Chinon leicht in die *Hydroverbindung* $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ verwandelt. Diese krystallisirt aus wässeriger schwefliger Säure in fast farblosen Blättchen oder Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und enthält Krystallwasser, welches schon im Exsiccator entweicht. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 118°. Eisenchlorid regenerirt daraus wieder das Chinon. Mit Acetylchlorid entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche und daraus in farblosen dicken

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 316; Monit. scientif. [3] 5, 401. — (2) Jahresber. f. 1870, 880. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 16.

Prismen krystallisirende Acetylverbindung, deren Schmelzp. bei 99° liegt.

A. W. Hofmann (1) ist es bei Fortsetzung Seiner (2) Untersuchung der hochsiedenden Bestandtheile des *Buchenholztheeröles* gelungen, die Muttersubstanz des früher (2) erwähnten, in gelben Nadeln krystallisirenden Oxydationsproductes zu isoliren. Dieselbe bildet ein bei 285° siedendes Oel von der Formel $C_{11}H_{16}O_3$, welches bei der Oxydation keine Spur von Cörulignon mehr liefert, dagegen reichliche Mengen des gelben Körpers. Der letztere besitzt die Formel $C_8H_8O_4$ und ist eine *chinonartige* Verbindung; denn er geht durch Reductionsmittel quantitativ in die *Hydroverbindung* $C_8H_{10}O_4$ über, welche in schönen weißen Nadeln krystallisirt und wiederum durch eine quantitativ verlaufende Reaction in das Chinon rückführbar ist. Brom verwandelt das Chinon in prachtvolle, rothe, bei 175° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung $C_8H_6Br_2O_4$. — Hofmann macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß das *Cörulignon* (3) schon von Reichenbach (4) unter dem Namen *Cedriret* beschrieben sei. C. Liebermann (5) bemerkt hierzu, daß auf die Identität des Cedrirets mit dem Cörulignon, welche nach Reichenbach's Beschreibung des ersteren Körpers nicht anzunehmen gewesen sei und sich erst aus Hofmann's Versuchen klar ergeben habe, schon von Marx (6) hingewiesen sei.

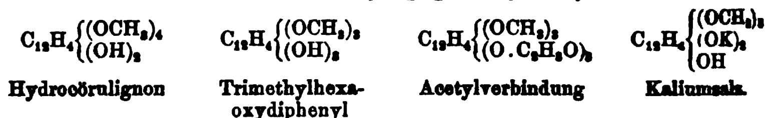
E. Fischer (7) hat den schon von Liebermann (8) erhaltenen braunen Körper näher untersucht, welcher beim Verdünnen einer Lösung von *Cörulignon* in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser entsteht und sich daraus allmählich krystallinisch absetzt. Derselbe bildet sich auf gleiche Art auch aus dem *Hydrocörulignon,* welches jedoch zum Theil unverändert

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 66; Monit. scientif. [3] 5, 397. — (2) Jahresber. f. 1874, 540 (daselbst ist statt 276° zu lesen 270°). — (3) Liebermann, Jahresber. f. 1873, 504. — (4) Berzelius' Jahresber. 15, 408. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 69. — (6) Wagner's Jahresber. f. 1873, 828. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 158; Monit. scientif. [3] 5, 399. — (8) Jahresber. f. 1873, 505 u. 509.

und beim nachherigen Behandeln des Productes mit Natronlauge ungelöst zurückbleibt. Das zu den Versuchen verwendete Hydrocörulignon war durch Reduction von rohem Cörulignon mit Eisen und Essigsäure und Ausziehen der Reactionsmasse mit heifsem Alkohol dargestellt. Der braune Körper besitzt die Formel $C_{15}H_{16}O_6$. Er ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, ebenso in Aether, Benzol, Ligroïn; dagegen ist er ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter in heifsem, selbst verdünntem Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter. Oxydationsmittel bewirken eine dunklere Färbung, ohne dafs jedoch Cörulignon entsteht, Reductionsmittel sind ohne Einwirkung. In Alkalien löst sich der Körper mit sehr charakteristischer und intensiver grüner Farbe, unter Bildung salzartiger Verbindungen. Das *Kaliumsalz* $C_{15}H_{14}K_2O_6 + 2 H_2O$ erhält man als dunkelgrünen Niederschlag beim Vermischen einer alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali; zweckmäfsig setzt man noch Aether zu und wäscht mit Aetheralkohol, zuletzt mit reinem Aether aus. Es verliert zwar nicht über Schwefelsäure, aber bei 100° Wasser. In Wasser ist es sehr leicht, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol nicht löslich. Die Lösungen reagiren neutral und schmecken bitter. Das *Baryumsalz* $C_{15}H_{14}BaO_6$ kann aus dem Kaliumsalz vermittelst Chlorbaryum oder direct mit Barythydrat dargestellt werden. Es ist ein grüner, in Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich schwer löslicher, in absolutem Alkohol und Aether unlöslicher Körper. Aus dem Kaliumsalz kann man mit Silbernitrat auch ein *Silbersalz* erhalten, welches sich jedoch leicht zersetzt. C. Liebermann (1) macht darauf aufmerksam, dafs Er (2) die von Fischer untersuchte Verbindung ebenfalls schon als $C_{15}H_{14}O_6$ beschrieben habe. Es sei indefs möglich, dafs Fischer in der That die Hydroverbindung $C_{15}H_{16}O_6$, welche Er (Liebermann) ihrer leichten Oxydirbarkeit wegen nicht frei, sondern nur als Triacetylderivat erhalten konnte, im reineren Zustande erhalten habe, wofür die von Fischer

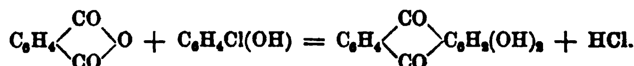
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 249. — (2) Jahresber. f. 1873, 509.

beschriebenen Salze sprechen. Diese Hydroverbindung, das *Trimethylhexaoxydiphenyl,* unterscheidet sich vom Hydrocörulignon um CH_2 und entsteht daraus, indem letzteres unter dem Einfluſs der Schwefelsäure ein Methoxyl gegen Hydroxyl austauscht :



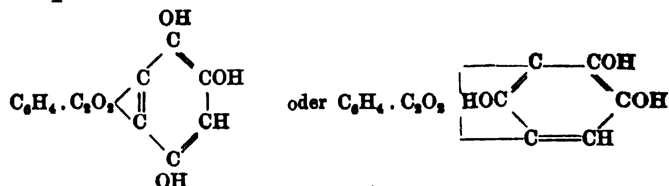
$C_{12}H_4\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)_2\end{cases}$ Hydrocörulignon; $C_{12}H_4\begin{cases}(OCH_3)_3\\(OH)_3\end{cases}$ Trimethylhexaoxydiphenyl; $C_{12}H_4\begin{cases}(OCH_3)_3\\(O.C_2H_3O)_3\end{cases}$ Acetylverbindung; $C_{12}H_4\begin{cases}(OCH_3)_3\\(OK)_2\\OH\end{cases}$ Kaliumsalz.

A. Baeyer und H. Caro (1) machten weitere Mittheilung über die *Synthese von Antrachinonabkömmlingen* (2). Zu den Körpern, welche Chinizarin liefern, gehört auch das bei 218° siedende *Chlorphenol.* Behandelt man dieses nach der für die Bereitung des Phenolphtaleïns gegebenen Vorschrift mit Phtalsäure und Schwefelsäure, so findet erst bei 160° Einwirkung statt unter Bildung eines farblosen, in Kalilauge unlöslichen Körpers, eines gechlorten Phtaleïnanhydrids. Erhitzt man aber das Gemisch unter denselben Bedingungen, welche zur Bildung von Oxyanthrachinon aus Phenol erforderlich sind, auf etwa 200°, so entsteht nicht etwa das entsprechende gechlorte Oxyanthrachinon, sondern *Chinizarin,* indem das Chlor durch Hydroxyl ersetzt wird :



$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_6H_4Cl(OH) = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2 + HCl.$$

Diese Reaction liefert einen neuen Beweis dafür, daſs das bei 218° siedende Chlorphenol dem Hydrochinon entspricht. Wie nach de Lalande (3) das Alizarin, so liefert auch das Chinizarin beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140° *Purpurin.* Die Constitution des letzteren kann hiernach nur



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 152; Monit. scientif. [3] 5, 387. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 541. — (3) Daselbst, 486.

sein, je nachdem man sich die Gruppe C_2O_2 in der 1, 2 oder 1, 3 Stellung in das hydroxylirte Benzol eingefügt denkt.

O. Fischer (1) hat *Methylanthrachinon* $C_{15}H_{10}O_2$ durch Oxydation von Methylanthracen (2) dargestellt. Erwärmt man eine Lösung des letzteren in überschüssigem Alkohol mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade und läfst darauf nach Beendigung der lebhaften Reaction den Alkohol von selbst bis auf ein Drittel abdampfen, so scheidet sich nach Zusatz von etwas Wasser das Chinon zum Theil aus; den Rest fällt man aus der Mutterlauge mit Wasser. Es wird durch Auswaschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimation gereinigt. Es löst sich nicht in Kalilauge, ziemlich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in kleinen gelben Nädelchen aus. Es schmilzt bei 162 bis 163° und sublimirt in gelben dünnen, astförmig verzweigten Nadeln oder Blättchen. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge giebt es die Anthrachinonreaction (3). Wird das Methylanthrachinon in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom im Wasserbade mehrere Stunden lang erwärmt, so entsteht eine gut krystallisirende Bromverbindung, die beim Erhitzen mit Aetzkali auf 180 bis 200° einen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff giebt. Letzteren erhält man am Besten aus der Sulfosäure, welche bei mehrstündigem Erhitzen von Methylanthrachinon mit der 5 bis 6fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 250 bis 270° entsteht. Wird das Kaliumsalz dieser Säure mit überschüssigem Aetzkali bei 200° geschmolzen und die Lösung der Schmelze mit Salzsäure versetzt, so fällt *Methylalizarin* $C_{15}H_{10}O_4$ in gelbbraunen Flocken aus. Man reinigt letzteres durch Sublimation oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und aus Aceton. Es schmilzt bei 250 bis 252° und sublimirt beim Erhitzen über 200° in rothen Büschelchen. In Alkalien löst es

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 675. — (2) Jahresber. f. 1874, 428. — (3) Jahresber. f. 1870, 629 u. 630.

sich mit blauvioletter Farbe; Kalk- und Barytsalze erzeugen damit blaue Niederschläge. Das Methylalizarin färbt mit Eisen oder Thonerde gebeizte Baumwolle dem Alizarin ähnlich. Nach Beobachtung von Kundt zeigt sich kein irgendwie erheblicher Unterschied zwischen den Absorptionsspectren, welche in alkoholischer Kalilauge gelöstes Methylalizarin und gewöhnliches Alizarin geben.

Versetzt man nach A. Laubenheimer (1) 5 cbcm einer Lösung von 0·5 g *Phenanthrenchinon* in 100 cbcm Eisessig mit etwa 1 cbcm Toluol und tröpfelt unter Abkühlen und Umschütteln 4 cbcm concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Gießt man nach einigen Minuten etwas davon (die Reaction ist so empfindlich, daſs sie noch mit einem Tropfen deutlich eintritt) in Wasser und schüttelt die blauviolette trübe Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich dieser intensiv *rothviolett*. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Farbstoff als schwarze Masse, die nur in dünnen Schichten das Licht mit indigoblauer Farbe durchläſst. Auch gegen Alkalien ist dieser Körper beständig. Er löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Verwendet man statt des Toluols Xylol (Siedep. 136 bis 140°), so entsteht ein Körper, der sich in Aether mit intensiv kirschrother Farbe löst. — Die Reaction verläuft wahrscheinlich ähnlich der von Baeyer (2) bei Aldehyden und Kohlenwasserstoffen aufgefundenen.

Als *Dioxychinon des Chrysens* oder *Chrysezarin* beschreibt Ad. Claus (3) in einer vorläufigen Notiz einen in käuflicher Alizarinpaste (4) in geringer Menge (etwa $^1/_2$ Proc.) enthaltenen Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$, welcher aus der Paste durch Neutralisation mit Kali, Trocknen und Auskochen mit Alkohol erhalten wird. Die ersten blutrothen Auszüge enthalten das *Kalisalz des Chrysezarins* $C_{18}H_8K_2O_4$ und hinterlassen dasselbe beim Verdampfen als neutrale dunkelbraune, fast schwarze

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 224. — (2) Jahresber. f. 1872, 357. — (3) Deutsch.ch. Ges. Ber. 1875, 157. — (4) Alizarinpaste Nr. I von Meister, Lucius und Brüning.

Masse. Aus seiner gelbrothen wässerigen Lösung fällt durch Säuren das Chrysezarin als voluminöser gallertartiger Niederschlag von hellcitronengelber Farbe. In kochendem Eisessig löst sich derselbe leicht und krystallisirt beim Erkalten in breiten dunkelbraunen Nadeln von prachtvoll bronceartigem Metallglanz. In Alkohol und Aether löst er sich leicht und hinterbleibt beim Verdunsten in kleinen gelben Nadeln. In siedendem Wasser lösen sich geringe Mengen mit gelber Farbe und scheiden sich beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln aus. Das Chrysezarin schmilzt über 300° (etwa bei 305 bis 310°) und sublimirt in breiten, meist federförmig gruppirten orangegelben Nadeln.

Säuren der Fettreihe.

J. Kanonnikoff (1) beschrieb Sein (2) Verfahren zur Darstellung von *Säurechloriden* mittelst Phosphoroxychlorid genauer. Auf zweibasische Säuren läſst sich dasselbe nicht anwenden: aus Bernsteinsäure wurde nicht Succinylchlorid, sondern Bernsteinsäureanhydrid erhalten.

W. Markownikoff (3) theilte mit, daſs Er das von Ley und Popoff (4) ausgesprochene Gesetz für die *Oxydation der secundären Oxysäuren der Fettreihe*, welches Er (5) schon vor längerer Zeit für das wahrscheinlichste gehalten habe, für die Oxydation der *α-Oxybuttersäure* nicht bestätigt gefunden habe. Die betreffende, schon 1871 (6) ausgeführte Untersuchung ergab nämlich als Oxydationsproducte der genannten Säure von der Constitution CH_3-CH_2-CH(OH)-CO_2H außer Kohlensäure nicht nur Propionsäure, sondern noch Essigsäure und zwar in über-

(1) Ann. Chem. **175**, 378. — (2) Jahresber. f. 1874, 546. — (3) Ann. Chem. **178**, 309; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 165 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1874, 547. — (5) Markownikoff, „Materialien zur Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“ 1869, S. 26. — (6) Journ. d. russ. chem. Ges. 1871, 173.

wiegender Menge. Ein intermediäres Oxydationsproduct (eine Ketonsäure CH_3-CH_2-CO-CO_2H) durch Anwendung unzureichender Mengen des Oxydationsmittels (chroms. Kali und Schwefelsäure) und Vermeidung der Erwärmung darzustellen, gelang nicht. Die zu den Versuchen verwendete α-Oxybuttersäure war durch Kochen von Brombuttersäureäther mit Barythydrat erhalten und durch Umkrystallisiren des aus der freien Säure dargestellten Zinksalzes gereinigt worden. Popoff (1) hält die Anwesenheit von β-Oxybuttersäure CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH in der von Markownikoff gebrauchten Säure dennoch für möglich, wodurch sich die Bildung von Essigsäure erklären würde. Er fand, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure schon bei der Temperatur des Wasserbades zwei gebromte Säuren entstehen.

W. Michler (2) hat Seine (3) Untersuchung über *Aether der Mercaptane* ausführlich mitgetheilt. Zur Ergänzung des früheren Berichtes sei Folgendes angeführt. Die schön krystallisirende Verbindung, die durch Wechselwirkung von Benzoylchlorid und Benzolsulfhydrat entsteht, ist, wie Schmelzpunkt (55 bis 56°) und Analyse lehrten, *Benzoldisulfid* $(C_6H_5S)_2$. Es entsteht also hierbei kein Mercaptanäther. — Bei der Wiederholung der Versuche von Kekulé (4) über die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Essigäther fand Michler, dafs mit *reinem* Essigäther überhaupt keine Reaction stattfindet und dafs die mit käuflichem Essigäther eintretende nur durch den Gehalt desselben an Alkohol bedingt ist. — Michler zieht aus Seinen Versuchen den allgemeinen Schlufs, dafs die Mercaptanäther in ihrem chemischen Verhalten den gewöhnlichen Aethern, nicht aber den Säureanhydriden gleichen.

Lorin (5) machte weitere Mittheilung über die *Darstellung* von *Ameisensäure* aus Glycerin und Oxalsäure (6). Bei An-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 540 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. **176**, 177. — (3) Jahresber. f. 1874, 548. — (4) Jahresber. f. 1854, 435. — (5) Monit. scientif. [3] **5**, 718; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] **24**, 22. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1873, 526.

wendung von gewöhnlicher krystallisirter Oxalsäure erhält man bekanntlich eine Ameisensäure von höchstens 56 Proc. Durch Destillation derselben kann man eine Säure von 77·5 Proc. und durch Behandlung dieser mit entwässerter Oxalsäure krystallisirbare Ameisensäure gewinnen. Lorin untersuchte nun, um den Einflufs des Krystallwassers der Oxalsäure auf den Verlauf des Processes festzustellen, die directe Einwirkung von *entwässerter Oxalsäure* auf Glycerin. Es zeigte sich, dafs der Procefs genau in derselben Weise verläuft. Zunächst und bis zur Sättigung des Glycerins (welche hier bis zum Triformin schreitet, während bei Anwendung wasserhaltiger Oxalsäure nur bis zum Monoformin) destillirt eine verdünnte Ameisensäure. Sehr bald (in der angeführten Versuchsreihe nach dem dritten Zusatz von Oxalsäure) steigt ihr Gehalt über 80 Proc. und bis auf 90 bis 92 Proc. Der mittlere Gehalt beträgt mit Ausschlufs der ersten Operationen 87 bis 88 Proc., die Ausbeute nähert sich der theoretischen (1). Durch nochmalige Destillation kann man $^1/_3$ der Säure vom Gehalt 94 Proc. gewinnen. — Nach einer gewissen Anzahl von Oxalsäurezusätzen verläuft der Procefs jedoch nicht mehr normal.

In einer folgenden Abhandlung beschreibt Lorin (2) Versuche, das Glycerin bei der *Darstellung* von *Ameisensäure* durch höhere mehratomige Alkohole zu ersetzen. Er folgert aus denselben, dafs zur Gewinnung von 56procentiger Säure *Mannit* sich am meisten eignet; die so erhaltene Ameisensäure ist von grofser Reinheit. Für die Zersetzung von entwässerter Oxalsäure eignet sich Mannit nicht, wohl aber das rohe Monoformin desselben, welches bei der Darstellung verdünnter Ameisensäure im Rückstand bleibt. Vermittelst desselben wurde eine Säure von etwa gleichem Gehalt wie mit Glycerin (vgl. den vorhergehenden Artikel) erhalten, welche bei der nochmaligen Destillation nur einen sehr geringen gelblichen Rückstand liefs. Die

(1) Aus 6218 g Oxalsäure wurden in 19 Operationen im Ganzen 3068 g Ameisensäure (enthaltend 2576 g reiner Säure) gewonnen. — Die Temperatur darf bei der Darstellung 100° nicht überschreiten. — (2) Monit. scientif. [3] **5**, 1129; Bull. soc. chim. [2] **24**, 436.

Wirkung des zähen schwärzlichen Rückstandes von dieser Darstellung (bei welcher auf 200 g Monoformin 4500 g Oxalsäure in Portionen von 100 g angewendet waren) war noch nicht erschöpft. — Die Zersetzung der entwässerten Oxalsäure verläuft am glattesten mit *Erythrit*. Die Wirkung von 85 g desselben war nach der Zersetzung von 2405 g Oxalsäure in 33 Portionen noch lange nicht erschöpft. Die Concentration der überdestillirenden Säure stieg bei den letzten 10 Operationen auf 96 Proc. und darüber. Durch nochmalige Destillation erreichte sie 98 Proc. und durch abermalige vorsichtige Destillation wurde krystallisirbare Ameisensäure erhalten.

Zur Darstellung von *Ameisensäuremethyläther* hat J. Volhard (1) nachstehende Vorschrift gegeben. Man läfst zu ameisens. Kalk (100 Th.), der sich in einem mit Kühler und gut gekühlter Vorlage versehenen Kolben befindet, allmählich (130 Th.) frisch mit Salzsäure gesättigten Holzgeist fliefsen, indem man von Zeit zu Zeit gut umschüttelt. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaction giebt man das Ueberdestillirte in den Kolben zurück, digerirt noch kurze Zeit und destillirt dann aus dem Wasserbade ab. Das Destillat wird mit gesättigter Kochsalzlösung unter Zusatz von kohlens. Natron gewaschen und dann auf viel gepulvertes wasserfreies Chlorcalcium gegossen, mit welchem sich der Aether nach einiger Zeit unter gelinder Wärmeentbindung zu einer anscheinend trockenen Masse vereinigt. Man destillirt aus dieser den Aether auf dem Wasserbade ab, indem man die ersten Antheile, welche chlorhaltig sind, gesondert auffängt. Der so bereitete Aether siedet bei 30·4° unter 712 mm Druck. Spec. Gewicht bei 0° = 0·9928. Ameisensäuremethyläther entsteht auch durch Zersetzung von *Blausäure* mit *salzs. Holzgeist* analog der Bildung des Oxaläthers aus Cyan und alkoholischer Salzsäure (2). Leitet man die Dämpfe des Ameisensäuremethyläthers durch eine glühende Röhre, so zerfällt er hauptsächlich in Kohlenoxyd und Methylalkohol :

(1) Ann. Chem. 176, 128. — (2) Jahresber. f. 1871, 358.



$$C_2H_4O_2 = CO + CH_4O$$

zum kleineren Theile in Kohlensäure und vielleicht Methan.

H. Lescoeur (1) hat beobachtet, dafs wie die *Essigsäure* aus ihren Verbindungen durch *Ameisensäure* deplacirt wird, so auch der entgegengesetzte Vorgang eintritt. Destillirt man ein lösliches Formiat mit Essigsäure, so enthält das Destillat um so mehr Ameisensäure, je gröfser die angewandte Menge Essigsäure war, z. B. nahezu die Hälfte der ganzen vorhandenen Quantität, wenn man 1 Th. ameisens. Natron mit 5 Th. Essigsäure destillirt. Aber auch schon in der Kälte findet die Umsetzung statt dergestalt, dafs z. B. eine Lösung von ameisens. Kali in Essigsäure bei freiwilligem Verdunsten einen hauptsächlich aus essigs. Kali bestehenden Rückstand läfst. Erhitzt man die oben genannte Lösung von ameisens. Natron in Essigsäure in einem geschlossenen Gefäfs, so scheiden sich beim Erkalten deutliche Krystalle eines Salzes aus, welches nach dem Trocknen bei 120° aus äquivalenten Mengen neutralen Formiates und Acetates besteht. Unter geeigneten Bedingungen bilden sich auch Krystalle des Salzes $C_2H_3NaO_2$, $2\,C_2H_4O_2$ + $CHNaO_2$, $2\,CH_2O_2$.

J. A. Roorda-Smit (2) neutralisirt zur Darstellung von *essigs. Ammoniak* Eisessig, der im Wasserbade erwärmt wird, mit festem kohlens. Ammoniak. Beim Erkalten und mehr oder minder langem Stehen scheidet sich das essigs. Ammoniak in grofsen Krystallen aus.

Berthelot (3) erhielt durch Auflösen von käuflichem *essigs. Ammoniak* in dem gleichen Gewicht Eisessig ein saures Salz von der Formel $3\,C_2H_4O_2$, $2\,C_2H_3(NH_4)O_2 + H_2O$. Dasselbe bildet lange glänzende flache Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig ändert es seine Zusammensetzung nicht und ebenso bildet es sich auch bei Gegenwart eines Ueberschusses von essigs. Ammoniak. Das käufliche essigs. Ammoniak entsprach merklich der Formel $C_2H_4O_2$, $2\,C_2H_3(NH_4)O_2 + 3\,H_2O$; es war undeutlich krystallisirt.

(1) Bull. soc. chim. [2] **23**, 259. — (2) Bull. soc. chim. [2] **24**, 539. — (3) Bull. soc. chim. [2] **24**, 107; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 745.

H. Lescoeur (1) erhielt *Diacetate* des *Thalliums* und *Lithiums* durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung der neutralen essigs. Salze in Eisessig. Das *saure essigs. Thallium* $C_2H_3TlO_2$, $C_2H_4O_2$ verwittert etwas an trockener Luft. Es schmilzt bei etwa 64° und zeigt Ueberschmelzung. Auf Wasser rotirt es. Das *saure essigs. Lithium* $C_2H_3LiO_2$, $C_2H_4O_2$ bildet Krystalle von der Form eines Mühlenrumpfes (trémie), ist zerfliefslich, schmilzt bei 99° und zeigt ebenfalls die Erscheinungen der Ueberschmelzung. Beim schnellen Erhitzen entwickelt es Dämpfe von Essigsäure, welche mit schön rother Flamme brennen. Es rotirt auf Wasser. Unter etwas anderen Umständen wurden kleine vierseitige, bei 85° schmelzende Tafeln des Salzes $C_4H_3LiO_2$, $C_2H_4O_2 + H_2O$ erhalten.

Setschenow (2) fand, dafs bei anhaltender Einwirkung von *Kohlensäure* auf eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von *Natriumacetat* Essigsäure verdrängt wird, unter Bildung von Natriumdicarbonat. Die Lösung befand sich bei dem Versuch in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Schon nach 15 bis 20 Minuten konnte man den Geruch der Essigsäure wahrnehmen.

Méhay (3) beobachtete, dafs in gemischten verdünnten Lösungen von *essigs.*, *salpeters.* und *phosphors. Natron* oder Kali (je 6 g auf 1 l Flüssigkeit) bei mittlerer Temperatur nach einigen Tagen eine Zersetzung der Essigsäure eintritt, welche von einer Gasentwicklung (wahrscheinlich Stickstoff) und von der Ausscheidung einer eiweifs- oder schleimartigen Substanz begleitet ist. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit stark alkalisch durch Bildung von *kohlens. Natron*, dessen Menge höchstens 1 Mol. auf 1 Mol. Essigsäure erreicht. Die ganze Reaction hat Aehnlichkeit mit einem Gährungsprocefs, in welchem die Phosphorsäure die Rolle eines Fermentes zu spielen scheint (4); sie ist bei 40° lebhafter als bei 20 bis 25°, bei 70° hört sie auf, ebenso beim

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 516. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 540 (Corresp.). — (3) Compt. rend. 81, 671. — (4) Ob Organismen bei dem Vorgang im Spiele sind, scheint Méhay nicht untersucht zu haben.

Ansäuern. Zusatz von 15 Th. kohlens. Natron auf 1 l verhindert ihren Eintritt. Die schleimige Substanz stellt, wenn man sie durch Dialyse mit einer kleinen Quantität Salzsäure (? *S.*) reinigt, einen brennbaren, stark stickstoffhaltigen Körper dar (die Verbrennung mit Natronkalk ergab 9·96 Proc. Stickstoff), unlöslich in Wasser, Alkalien und Alkohol, welcher ihn contrahirt; löslich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und durch Alkalien wieder aus der Lösung fällbar.

H. Kämmerer (1) hat die Einwirkung einiger *Carbonsäuren auf Essigäther* untersucht, um die Berechtigung der gewöhnlichen Annahme, die zusammengesetzten Aether seien doppelten Umsetzungen unzugänglich, zu prüfen. Er fand, dafs wasserfreie *Oxalsäure* schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Essigäther einwirkt. Läfst man ein Gemisch beider auf der Hand verdunsten, so tritt nach dem Entweichen des Essigäthers der Geruch der Essigsäure und dann der des *Oxaläthers* auf. Vollständiger ist die Zersetzung bei 24stündigem Erwärmen auf dem Dampfbade am Rückflufskühler. Entfernt man den Essigäther durch Destillation und die Essigsäure durch einen 100° warmen Luftstrom, so erhält man einen aus Oxaläther uod Aethoxalsäure bestehenden Rückstand. Ebenso wurde durch Einwirkung von getrockneter Citronensäure auf Essigäther *Monäthylcitronensäure* gewonnen (2). Benzoësäure scheint selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° den Essigäther nicht zu zersetzen.

C. O. Cech und A. Steiner (3) stellten *Monochlormonobromessigsäure* dar durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 1 Mol. Brom auf 160° (es empfiehlt sich, die Röhren von Zeit zu Zeit zu öffnen) und Fractioniren des Productes. Sie bildet eine constant bei 201° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch und zerstörender Wirkung auf die Epidermis. Die Salze sind leicht löslich, auch das in Nadeln krystallisirende *Silbersalz,* dessen Lösung sich unter

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 740. — (2) Dieser Bericht : Citronensäure. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1174.

Ausscheidung von Chlor- und Bromsilber schnell zersetzt. Durch Erhitzen mit Alkohol am Rückflufskühler erhält man den *Aethyläther*, eine bei 160 bis 163° siedende, angenehm pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit und aus diesem durch Behandlung mit Ammoniak das *Amid* $CHClBr . CONH_2$, welches in langen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Wie N. Remi (1) gefunden hat, wirkt *Cyankalium* und Alkohol auf *Bromal* ebenso wie nach Wallach (2) auf Chloral. Es entweicht eine grofse Menge Blausäure und auf Zusatz von Wasser scheidet sich *Dibromessigsäureäther* als schweres Oel ab, welches bei 192 bis 195° ohne Zersetzung siedet, im Sonnenlichte jedoch eine geringe Veränderung erleidet.

A. Clermont (3) hat bekanntlich Chloralhydrat durch übermangans. Kali in *Trichloressigsäure* übergeführt. Verdoppelt man die Menge des Chloralhydrats, so erhält man, wie auch schon erwähnt (4), statt des neutralen das saure trichloressigs. Kali. Wird das Filtrat vom Mangansuperoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure destillirt, so geht bei 195° reine Trichloressigsäure vom Erstarrungspunkt 44·8° über.

M. Fileti (5) erhielt bei der *Darstellung von Acetylcyanid* nach Hübner (6) durch Fractioniren des Rohproductes ein niedriger als 93° siedendes, acetylchloridhaltiges und ein etwas über 200° siedendes Nebenproduct. Das erstere hinterliefs beim freiwilligen Verdampfen einen weifsen krystallisirten Rückstand, welcher gegen 120° schmolz und beim Sieden mit Kalilauge Ammoniak entwickelte. Dieselbe Substanz findet sich auch im Destillationsrückstande und oft auch im Kühlrohr; sie mufs in reichlicher Menge in dem oberhalb 200° siedenden Product enthalten sein, welches in einer Mischung aus Schnee und Kochsalz krystallisirt und mit Kali Ammoniak entwickelt, konnte aber daraus nicht isolirt werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 695 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1873, 466. — (3) Compt. rend. 81, 1270. — (4) Compt. rend. 74, 1492; Ann. Chem. Pharm. 166, 64; in den Jahresbericht ist die Angabe nicht aufgenommen. — (5) Gazz. chim. ital. 1875, 391. — (6) Jahresber. f. 1861, 436; f. 1862, 242.

Nach C. O. Cech und A. Steiner (1) wirken gleiche Theile *Monochloressigsäureäther* und *xanthogens. Kalium* stürmisch auf einander ein. Der nach der Gleichung



$$CH_2Cl.CO.OC_2H_5 + CS\langle^{SK}_{OC_2H_5} = KCl + CS\langle^{S.CH_2.CO.OC_2H_5}_{O.C_2H_5}$$

entstehende *Xanthogenessigsäurediäthyläther* scheidet sich beim Eingiefsen des Productes in Wasser als schweres Oel ab und wird nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen unter vermindertem Luftdruck destillirt, da er sich andernfalls erheblich zersetzt. Man erhält ihn so als gelbes, ekelhaft nach Knoblauch und Schwefel riechendes Oel, das constant bei 165° siedet (unter welchem Druck?).

J. P. Claësson (2) hat die früher von C. Blomstrand (3) kurz erwähnten *Schwefelätherderivate der Essigsäure* einer genaueren Untersuchung unterzogen. 1. *Aethylsulfacetsäure* $C_2H_5.S.CH_2.COOH$. Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Säure bildet ihr Aethyläther, welcher beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Monochloressigsäureäther und Natriummercaptid unter starker Wärmeentwicklung entsteht und nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Kochsalz durch Wasser gefällt wird. Durch Erhitzen des Aethers mit Barytwasser in zugeschmolzenen Röhren, Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure als unkrystallisirbares Oel. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, kann aber mit Wasserdämpfen destillirt werden. Ihre Salze sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich; sie vertragen keine so hohe Temperatur als die der Phenylsulfacetsäure (s. unten). Von Salpetersäure werden sie oxydirt, mit Eisensalzen geben sie einen zähen braunen Niederschlag. *Kaliumsalz* $C_2H_5.S.CH_2.COOK$; zerfliefsliche, in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 902. — (2) Bull. soc. chim. [2] 23, 441 (Corresp.); Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 120 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1871, 563.

Alkohol wenig lösliche Krystallkrusten. *Silbersalz* $C_2H_5 . S . CH_2 . COOAg + H_2O$; krystallinischer Niederschlag, der über Schwefelsäure kein Wasser verliert. Das *Baryumsalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Ba$ und das *Calciumsalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Ca$ bilden strahlenförmig vereinigte Nadeln, das *Bleisalz* eine zähe Masse, das *Magnesiumsalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Mg + 3 H_2O$ und das *Zinksalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Zn + 2 H_2O$ krystallinische Massen. *Cadmiumsalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Cd + H_2O$; Prismen, welche bei 85° schmelzen und ihr Krystallwasser verlieren. Weniger löslich als die vorhergehenden Salze. Das *Mangansalz* gleicht dem letzteren. *Kobaltsalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Co + 2 H_2O$; kleine violettrothe, sehr lösliche Prismen. *Nickelsalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Ni + 2 H_2O$; von grünlicher Farbe, sonst dem vorigen ähnlich. *Kupfersalz* $(C_2H_5 . S . CH_2 . COO)_2Cu + 2 H_2O$; kleine glänzende rhombische Tafeln, die bei 90° schmelzen und sich sehr leicht zersetzen. Der *Aethyläther* $C_2H_5 . S . CH_2 . COO . C_2H_5$, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, bildet ein stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 187 bis 189° (1) und starkem Geruch. Spec. Gew. bei + 4°: 1·0469. Jod ist ohne Einwirkung darauf, Brom giebt eine lebhafte Reaction. Ammoniak führt ihn in *Aethylsulfacetamid* $C_2H_5 . S . CH_2 . CO . NH_2$ über, dünne lange Prismen vom Schmelzp. 44°, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und nicht unzersetzt flüchtig sind. Erhitzt man gleiche Mol. des Aethers und Methyljodid in geschlossener Röhre auf 120°, so erhält man beim Verdunsten im Vacuum gelbliche Krystalle von *Aethyldiäthylsulfinjodidacetat* $(C_2H_5)_2J . S . CH_2 . COOC_2H_5$. Durch Schütteln desselben mit Silberoxyd entsteht eine stark

(1) Erlenmeyer und Lisenko (Jahresber. f. 1872, 292) haben diesen Aether als eine bei etwa 100° siedende Flüssigkeit beschrieben. Der Grund dieser Abweichung ist darin zu suchen, daſs Sie ein durch Hitze verändertes Natriummercaptid zu seiner Darstellung anwandten, wie sich schon daraus ergiebt, daſs Sie dasselbe mit dem Chloressigäther im zugeschmolzenen Rohre erhitzen muſsten, während mit unverändertem Mercaptid sogleich eine äuſserst heftige Reaction eintritt (Blomstrand).

alkalische Lösung. — 2. Die *Amylsulfacetsäure* ist eine dicke Flüssigkeit. Ihr *Aethyläther* siedet bei 230° und hat bei + 4° das spec. Gew. 0·9797. Ihre Salze sind mit Ausnahme der der Alkalien wenig löslich. Das *Zink-* und *Cadmiumsalz* sind weifse Niederschläge; das *Kupfersalz* krystallisirt in feinen Nadeln. Das *Bleisalz* ist sehr leicht schmelzbar. — 3. *Phenylsulfacetsäure* $C_6H_5 . S . CH_2 . COOH$. Beim Versetzen des Aethyläthers, der analog dem der Aethylsulfacetsäure unter Anwendung von Phenylnatriummercaptid gewonnen wird, mit alkoholischer Kalilauge scheidet sich das Kalisalz sogleich in Krystallflittern ab. Durch Zersetzung desselben mit Salzsäure erhält man die freie Säure als ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Aus verdünnter heifser Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in dünnen zerbrechlichen Tafeln aus. Sie schmilzt bei 43·5° und erstarrt wieder bei 28°. In Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnifs, wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Die Lösungen reagiren stark sauer. Sie ist nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird sie nicht zersetzt. Die Salze sind im Allgemeinen in Wasser wenig löslich, im Alkohol unlöslich; sie können mit Ausnahme des Kupfersalzes ohne Veränderung auf 100° erwärmt werden, beginnen aber bei 200° sich zu schwärzen und zu zersetzen. Das *Kaliumsalz* $C_6H_5 . S . CH_2 . COOK$ krystallisirt in dünnen seideglänzenden Nadeln, die in heifsem Wasser ziemlich löslich sind; es wird weder beim Kochen seiner Lösung, noch durch Schmelzen mit Kali zersetzt. Das *Natriumsalz* $C_6H_5 . S . CH_2 . COONa$ bildet aus Warzen zusammengesetzte Krusten; man erhält es direct durch Zersetzung von monochloressigs. Natrium mit einer alkoholischen Lösung von Natriumphenylmercaptid. *Ammoniaksalz;* krystallinische, oberhalb 100° unter Zersetzung schmelzende Krusten. *Silbersalz* $C_6H_5 . S . CH_2 . COOAg + H_2O$; ein weifser Niederschlag. *Baryumsalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Ba$; aus feinen Nadeln bestehende, in heifsem Wasser ziemlich lösliche Krystallmasse. *Calciumsalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Ca$; Aggregate schiefer Tafeln. *Bleisalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Pb$; amorpher, bald erhärtender Niederschlag, der schon bei 60° schmilzt.

Magnesiumsalz $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Mg + 3 H_2O$; glänzende Schuppen. *Zinksalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Zn + 2 H_2O$; lange seideglänzende, strahlenförmig vereinigte Nadeln. *Cadmiumsalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Cd + H_2O$; glänzende Schuppen. *Mangansalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Mn + 5 H_2O$; voluminöse, aus schiefen Tafeln gebildete Masse. *Kupfersalz* $(C_6H_5 . S . CH_2 . COO)_2Cu$; schön grüner, amorpher Niederschlag. Dies Salz ist sehr veränderlich. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt wird es zähe. Beim Erwärmen mit Wasser giebt es theerartige Massen und verwandelt sich in ein basisches Salz. Das neutrale Salz löst sich leicht in Ammoniak; die Lösung hinterläſst im Vacuum blaue Prismen. Das *Kobalt-, Nickel-, Aluminium-, Eisenoxyd-* und *Chromoxydsalz* sind amorphe Niederschläge. Der *Aethyläther* $C_6H_5 . S . CH_2 . CO . OC_2H_5$ ist eine bei 276 bis 278° unter partieller Zersetzung siedende Flüssigkeit, in reinem Zustande von süſslich aromatischem, nicht unangenehmem Geruch. Spec. Gew. bei +4° : 1·136, bei 15° : 1·1269. Das daraus dargestellte *Amid* $C_6H_5 . S . CH_2 . CONH_2$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 104° schmelzenden Tafeln, die sich leicht in Alkohol, weniger in Wasser und sehr wenig in Aether lösen. — *Bromphenylsulfacetsäure* $C_6H_4Br . S . CH_2 . COOH$. Der Aethyläther dieser Säure entsteht unter lebhafter Reaction durch Hinzufügen von Brom zu einer Lösung von Phenylsulfacetsäureäther in Schwefelkohlenstoff. Durch Zersetzen des daraus mit alkoholischem Kali dargestellten Kalisalzes mit Salzsäure erhält man die freie Säure, welche in glänzenden, bei 112° schmelzenden, wenig löslichen Nadeln krystallisirt.

Durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumpermanganat (nicht durch Salpetersäure, chroms. Kali u. s. w.) auf ein Salz der vorbeschriebenen Säuren läſst sich der Schwefel in denselben ohne Zersetzung des Ganzen zu SO resp. SO_2 oxydiren. So wurden erhalten : 1. *Aethylsulfonacetsäure;* bildet, aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und im Vacuum concentrirt eine dicke, unkrystallisirbare Flüssigkeit, welche sich wie die meisten Salze sehr leicht in Wasser löst. *Kaliumsalz* $C_2H_5 . SO_2 . CH_2 . COOK$; krystallisirt aus Alkohol in kleinen

farblosen, sehr hygroskopischen Tafeln. *Baryumsalz* ($C_2H_5 . SO_2 . CH_2 . COO)_2Ba$; kleine Warzen. *Kupfersalz* ($C_2H_5 . SO_2 . CH_2 . COO)_2Cu + 2 H_2O$; ziemlich grofse, bläuliche Tafeln. Wird bei 140° wasserfrei. Das *Zinksalz* ist ziemlich löslich, ebenso das *Silbersalz*, welches kleine Nadeln bildet. Das *Bleisalz* stellt kleine, sehr lösliche Tafeln dar. — 2. *Phenylsulfonacetsäure* $C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . COOH$ wird aus der concentrirten Lösung ihres Kalisalzes durch Säuren zuerst als ein Oel abgeschieden. Man nimmt in Aether auf, welcher beim Verdunsten ein bald erstarrendes Oel hinterläfst. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure bildet kleine monokline Krystalle, die bei 109° schmelzen, stark sauer schmecken und sich in Alkohol und in Aether leicht lösen. Ihre Salze sind löslicher als die der Phenylsulfacetsäure, das *Kaliumsalz* und das *Zinksalz* sind sogar zerfliefslich. Das *Silbersalz* $C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . COOAg$ krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Nadeln. Das *Kupfersalz* ($C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . COO)_2Cu + 2 H_2O$ bildet kleine grüne, ziemlich lösliche Tafeln. — 3. *Phenylsulfinacetsäure* $C_6H_5 . SO . CH_2 . COOH$ entsteht bei Anwendung der halben Menge Kaliumpermanganat und bildet farblose, bei 74° schmelzende Krystalle. Das *Kupfersalz* ist ein grünlicher amorpher Niederschlag.

J. Wislicenus (1) berichtete über weitere (2) in Seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten auf dem Gebiete der *Acetessigäthersynthesen*. M. Conrad wandelte den *Acetessigäther* durch Einleiten von trockenem *Chlor* bis zur Sättigung in *Acetdichloressigäther*, ein farbloses, bei 205 bis 207° siedendes Oel, um. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° spaltet es sich in Alkohol, Kohlensäure und das bei 120° siedende *Dichloraceton* CH_3-CO-$CHCl_2$, beim Verseifen gröfstentheils in essigs. und *dichloressigs*. Salz. *Aethylacetessigäther* nimmt bei gleicher Behandlung nur ein Atom Chlor auf unter Bildung von *Aethylacetchloressigäther*, dem daher

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1034 und 1208. — (2) Jahresber. f. 1874, 564.

wahrscheinlich die Formel $\begin{matrix}CH_3.CO.CCl.C_2H_5\\ |\\ CO.O.C_2H_5\end{matrix}$ zukommt (sowie dem Acetdichloressigäther die analoge $\left(\begin{matrix}CH_3.CO.CCl_2\\ |\\ CO.OC_2H_5\end{matrix}\right)$;
Aethylacetchloressigäther siedet bei 215° bis 220° und wird durch Wasser bei 180° in Kohlensäure und *Methylchlorpropylketon* $CH_3.CO.CHCl.CH_2.CH_3$ vom Siedep. 130° zersetzt. — H. Rohrbeck führte den *Methylacetessigäther* (Siedep. 185 bis 186°) durch Natriumamalgam in *Alphamethylbetaoxybuttersäure* $\begin{matrix}CH_3.CH(OH).CH.CH_3\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ über. Die der angesäuerten Lösung durch Aether entzogene Säure bildet einen Syrup, der wie die Milchsäure (1) an trockener Luft zum Theil in Aetheranhydride übergeht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich analog der β-Oxybuttersäure in Wasser und *α-Methylcrotonsäure* $\begin{matrix}CH_3.CH{=}C.CH_3\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$, welche mit der Methylcrotonsäure von Frankland und Duppa (2) identisch ist und bei 62·5° schmilzt. — E. Waldschmidt erhielt in entsprechender Weise aus Aethylacetessigäther *Alphaäthylbetaoxybuttersäure* $\begin{matrix}CH_3.CH(OH).CH.C_2H_5\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$, welche bei trockener Destillation in Wasser und bei 39 bis 40° schmelzende *α-Aethylcrotonsäure*, identisch mit der bekannten, aus Diäthoxalsäure entstehenden, zerfällt. — R. Saur stellte aus Natriumäthylacetessigäther und Methyljodid den *Methyläthylacetessigäther* $CH_3.CO.C\begin{matrix}CH_3\\ C_2H_5\\ CO.OC_2H_5\end{matrix}$, ein farbloses Oel vom Siedep. 198° dar und hieraus durch Destillation mit Natrium-

(1) Jahresber. f. 1872, 501. — (2) Jahresber. f. 1865, 385.

äthylat den *Methyläthylessigäther* $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH.CO.OC_2H_5$, welcher bei 132° siedet. Die aus letzterem abgeschiedene *Methyläthylessigsäure* $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH.CO.OH$ siedet bei 173° und ähnelt der gewöhnlichen Isovaleriansäure durchaus; sie liefert ein amorphes Baryumsalz. Die Vermuthung von Erlenmeyer (1), die optisch active *Valeriansäure* sei Methyläthylessigsäure, wird hierdurch bestätigt. — F. Zeidler untersuchte den *Allylacetessigäther* genauer. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung spaltet sich derselbe leicht in Alkohol, Kohlensäure und *Allylaceton* $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$, ein leichtes farbloses, bei 130° siedendes Oel, welches oxydirt Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure liefert. Mit Alkalidisulfiten konnte es nicht vereinigt werden. Beim Erhitzen mit reinem Natriumäthylat liefert der Allylacetessigäther den bei 142 bis 144° siedenden *Allylessigäther* $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5$, aus dem in gewöhnlicher Weise *Allylessigsäure* als auf Wasser schwimmendes Oel vom Siedep. 182° erhalten werden kann. Das *Kaliumsalz* derselben krystallisirt in leicht löslichen Shuppen, das *Calciumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ in Blättern. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Bernsteinsäure und Ameisensäure



$$CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CO.OH + O_4 = CHO.OH + HO.CO.CH_2.CH_2.CO.OH.$$

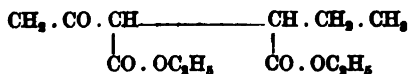
Behandelt man Allylacetessigäther in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so geht er in *Alphaallylbetaoxybuttersäure* über:



$$\begin{matrix}CH_3.CO.CH.C_3H_5\\|\\CO.OC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O + Na_2 = HO.C_2H_5 + NaOH + \begin{matrix}CH_3.CH(OH).CH.C_3H_5\\|\\CO.ONa\end{matrix}$$

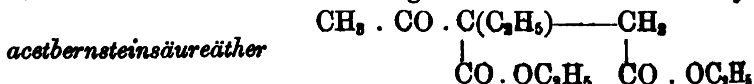
deren Alkalisalze äufserst leicht löslich sind. Das ebenfalls sehr lösliche Baryumsalz ist neutral, während Kupfer und Zink vorzugsweise basische Salze bilden. — F. Clowes stellte durch Zersetzung des Natracetessigäthers mit α-Brombuttersäureäther den *β-Aethylacetbernsteinsäureäther*

(1) Jahresber. f. 1878, 576.



$$CH_3 . CO . CH(CO . OC_2H_5) — CH(CO . OC_2H_5) . CH_2 . CH_3$$

dar, welcher ein farbloses, bei 262° fast unzersetzt siedendes Oel bildet und schon bei gewöhnlicher Temperatur Natrium unter stürmischer Wasserstoffentwicklung löst. Den isomeren *α-Aethylacetbernsteinsäureäther*



$$CH_3 . CO . C(C_2H_5)(CO . OC_2H_5) — CH_2(CO . OC_2H_5)$$

erhielt C. Huggenberg durch Umwandlung des Acetbernsteinsäureäthers (1) in die Natriumverbindung und Zersetzung dieser mit Aethyljodid. Er siedet bei 263 bis 265° und ist ohne Einwirkung auf Natrium. — L. Ehrlich stellte von dem aus Benzylacetessigäther durch Alkalien entstehenden *Methylphenäthylketon* $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$ (2) die schön krystallisirende *Natriumdisulfitverbindung*



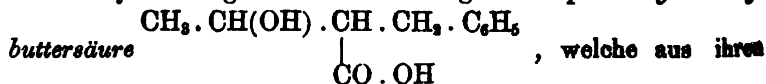
$$C_6H_5 . CH_2 . {CH_2 \atop CH_3}>C(OH)SO_3Na + H_2O$$

dar und wies nach, dafs das Keton durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Benzoësäure gespalten wird. Durch Einwirkung eines zweiten Mol. Benzylchlorid auf den mittelst Natrium erhaltenen Natriumbenzylacetessigäther entsteht der *Dibenzylacetessigäther*



$$CH_3 . CO . C(CH_2 . C_6H_5)_2(CO . OC_2H_5),$$

ein zähes, nicht unzersetzt destillirbares Oel. Natriumamalgam wirkt auf Benzylacetessigäther unter Bildung von *Alphabenzylbetaoxybuttersäure*



$$CH_3 . CH(OH) . CH(CO . OH) . CH_2 . C_6H_5$$

, welche aus ihren Salzen durch Mineralsäuren zunächst als Oel gefällt wird. Sie krystallisirt in zarten langen Nadeln vom Schmelzp. 152 bis 153° und ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Das in warzigen Aggregaten krystallisirende *Baryumsalz* $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$ ist in Wasser sehr leicht löslich.

(1) Conrad, Jahresber. f. 1874, 567. — (2) Ehrlich, ebendaselbst.

E. Schulze und A. Ulrich (1) haben die der Thiodiglycolsäure Schulze's (2) entsprechende *Selenodiglycolsäure* $Se(CH_2.COOH)_2$ dargestellt. Das Ammoniumsalz derselben scheidet sich neben Salmiak aus, wenn man Selenammonium auf eine alkoholische Lösung von monochloressigs. Ammonium einwirken läßt. Man löst den Niederschlag in Wasser, fällt mit Kupfersulfat und zersetzt die Fällung mit Schwefelwasserstoff. Die Säure krystallisirt aus Wasser in großen farblosen Prismen, welche wasserfrei und luftbeständig sind. Ihr Amid, welches man leicht aus Monochloracetamid und Selenammonium erhalten kann, krystallisirt in glänzenden, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Prismen.

Anknüpfend an Versuche, welche im Wesentlichen schon früher (3) mitgetheilt sind, vertheidigte W. H. Perkin (4) aufs Neue seine Formel der *Glyoxylsäure* $C_2H_4O_4$ gegen die Formel $C_2H_2O_3$ von Debus. Er stützt sich hierbei u. A. auf ein beim Erhitzen der Glyoxylsäure mit Alkohol auf 120° entstehendes Substitutionsproduct $C_2H(C_2H_5)_3O_4$ (5). Debus (4) besteht auf seine Formel.

L. Siebold (6) empfiehlt zur Darstellung *reiner Oxalsäure* das nachstehende Verfahren. Man digerirt die käufliche Säure mit dem fünffachen Gewicht Wasser einige Zeit bei 100° F., läßt die Mischung dann etwa sechs Stunden an einem kühlen Orte stehen, filtrirt, dampft das Filtrat auf $^2/_3$ ein und rührt während des Abkühlens gut um. Die ausgeschiedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Siebold zieht diese Methode der von Stolba (7) beschriebenen vor.

J. A. Tanner (8) bestätigte das Vorkommen von fertig

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 773 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1865, 345. — (3) Jahresber. f. 1868, 524. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 188 u. 372. — (5) Die Beziehung dieser Verbindung zum (unbekannten) Glyoxylsäureäther ist wohl ebenso aufzufassen wie die des Acetals zum Aldehyd. *S.* — (6) Pharm. J. Trans. [3] 6, 441. — (7) Jahresber. f. 1874, 571. — (8) Chem. News 32, 162.

gebildetem *oxals. Ammoniak* im Guano. Die untersuchte Probe stammte von Guanapi-Guano her und entsprach nach Abzug der organischen Substanz (5·54 Proc.), welche sich mechanisch nicht vollkommen davon trennen liefs, bei der Analyse annähernd der Formel $C_2(NH_4)_2O_4 + 2\,H_2O$. Das gewöhnliche Salz enthält bekanntlich nur 1 Mol. Wasser.

A. Weddige (1) theilte eine Reaction mit, welche ein Analogon zu der von Salomon (2) beobachteten und neuerdings in ähnlichen Fällen constatirten Verdrängung der Methyl- durch die Aethylgruppe bildet. Behandelt man nämlich *Oxalsäuremethyläther* mit *alkoholischem Ammoniak*, so entsteht nicht Oxaminsäuremethyläther, sondern *Oxaminsäureäthyläther*. Die erstere Verbindung erhält man nur bei Anwendung von methylalkoholischem Ammoniak und so war auch derjenige Aether dargestellt, welcher zur Darstellung von Cyankohlensäuremethyläther (3) durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid gedient hatte.

Propionsäureanhydrid siedet nach W. H. Perkin (4) bei 168 bis 169° und hat bei 15° das spec. Gew. 1·0169.

E. Linnemann nnd C. Penl (5) theilten Näheres (6) über die Einwirkung der *Salpetersäure* auf *Acroleïnbromid* mit. Die Angabe von Henry (7), dafs hierbei keine Oxydation eintrete, ist unrichtig. Flüssiges oder theilweise festes Acroleïnbromid (8) oxydirt sich mit Salpetersäure von 1·42 spec. Gew. so stürmisch, dafs man anfangs kühlen mufs; zuletzt wird erhitzt. Das Product ist bei Anwendung der theoretischen Menge Salpetersäure *Dibrompropionsäure*, bei Ueberschufs von Salpetersäure viel Oxalsäure und eine aus kochendem Benzol krystallisirbare, bei 93° schmelzende *Tribrompropionsäure*. Auch verdünnte Salpetersäure (Säure vom spec. Gew. 1·42 mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt) oxydirt das Acroleïnbromid,

(1) J. pr. Chem. [2] **12**, 484. — (2) Jahresber. f. 1873, 581. — (3) Jahresber. f. 1874, 847.— (4) Chem. Soc. J. [2] **13**, 10. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1097. — (6) Linnemann, Jahresber. f. 1874, 518. — (7) Ebendaselbst. — (8) Vgl. diesen Bericht S. 477.

selbst das feste, leicht und zwar schneller in der Wärme als in der Kälte. Im letzteren Falle entstehen zwei Säuren: eine flüssige, in Wasser schwer, in Schwefelkohlenstoff leichter lösliche und eine feste von entgegengesetzten Löslichkeitsverhältnissen, die aus kochendem Chloroform krystallisirt werden kann, bei 98° schmilzt und den Bromgehalt einer Dibrommilchsäure besitzt. — Die vorhin erwähnte Dibrompropionsäure ist, wie die Vergleichung mit aus Allylalkoholbromid (1) dargestellter ergab, mit der β-Dibrompropionsäure von Münder und Tollens (2) identisch. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, nicht destillirbar und beginnt schon bei 100° sich zu zersetzen. Die Säure ist an feuchter Luft zerfließlich und, wenn rein, in allen Verhältnissen in Wasser löslich (3); im andern Falle scheidet sich ein ölförmiges Hydrat ab, welches 7 Mol. Wasser enthält und bei —5° erstarrt. Dasselbe bildet sich aus der Auflösung der reinen Säure auf Zusatz einer Spur Salpetersäure (4). Aus Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Säure in unter einander identischen Formen, die dem monoklinen System angehören und durch Vorwiegen der basischen Endfläche tafelartig erscheinen. Die näheren Details der Krystallform, sowie die Einwürfe, die daraus gegen die Beschreibung derselben als rhombische Tafeln von Seiten Tollens' und zumal die Winkelmessung der letzteren erhoben werden, lassen sich auszüglich nicht mittheilen. Dasselbe gilt von den Beobachtungen des Schmelzpunktes der Säure, der nach Linnemann und Penl ein zwiefacher ist. Die pulverisirte Säure schmilzt nämlich bei 64°, die einmal geschmolzene und im Capillarröhrchen amorph erstarrte bei 51°. Die geschmolzene Säure wird mitunter bei längerem Erwärmen auf 53 bis 55°

(1) Linnemann und Penl erhielten hieraus noch eine zweite flüssige bromhaltige, schwer lösliche Säure. — (2) Jahresber. f. 1873, 546. — (3) Nach Münder und Tollens löst 1 Th. Wasser bei 11° 19·45 Th. Säure und 1 Th. Aether bei 10° 3·04 Th. Säure. — (4) Die Abscheidung der Säure aus ihrer Lösung durch Salpetersäure oder Chlorcalcium ist schon von Münder und Tollens beobachtet worden.

wieder fest und schmilzt nun bei 64°. Diesen beiden Schmelzpunkten entsprechen auch zwei verschiedene Krystallformen.

B. Tollens (1) weist in einer Erwiderung auf die vorstehend besprochene Abhandlung darauf hin, dafs die darin constatirte Identität der *Dibrompropionsäure* aus Acroleïnbromid mit dem Oxydationsproducte des Allylalkoholbromids (welches auch direct aus Acrylsäure und Brom entstehe) eine Stütze für Seine (Tollens') Formeln für Allylalkohol, Acroleïn und Acrylsäure sei. Er sucht Seine Krystallbeschreibung der β-Dibrompropionsäure zu rechtfertigen und hält an der von Ihm angegebenen Löslichkeit derselben fest; dafs ein fester Körper sich in *allen* Verhältnissen in Wasser löse, sei unmöglich. Bei erneuter Bestimmung des Schmelzpunktes kam Er (2) zu Resultaten, welche Linnemann und Penl's Beobachtungen im Allgemeinen bestätigen. Jedoch fand Er, dafs die einmal geschmolzene Säure nur dann den niedrigeren Schmelzpunkt von 51° zeige, wenn sie erheblich über ihren ursprünglichen Schmelzpunkt (64°) erhitzt war, und auch dann nicht immer: bisweilen war er derselbe (64°) geblieben oder änderte sich beim Umschmelzen in diesen um, oder die geschmolzene Säure war durch Luftblasen in mehrere Schichten getheilt, von denen einige bei 51°, andere bei 64° schmolzen. Zuweilen krystallisirte die bei 51° geschmolzene Säure während des Erhitzens auf 64° wieder und diefs war stets der Fall, wenn sie mit einem vorher mit ursprünglicher Säure in Berührung gebrachten Draht berührt wurde. Die in einem zugeschmolzenen Röhrchen befindliche Säure vom Schmelzp. 51° behält diesen dagegen oft sehr lange bei. Diese Verhältnisse gehen Hand in Hand mit der Fähigkeit der Dibrompropionsäure, beim Krystallisiren auf dem Objectträger je nach der vorausgegangenen Erhitzung zwei verschiedene Formen anzunehmen, welche schon von Münder und Tollens beobachtet, später von Wagner und Tollens (3) mit Unrecht auf einen Gehalt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1448. — (2) Daselbst, 1452. — (3) Jahresber. f. 1874, 585, Anm. (2).

der einen an Oxalsäure zurückgeführt waren. Die aus höher erhitzter Säure (welche also der bei 51° schmelzenden entspricht) sich bildenden nadel- oder federförmigen Bildungen, die bisweilen auch flache, nahezu rechtwinkelige Tafeln zeigen, wandeln sich bei Berührung mit einem vorher in Säure vom Schmelzp. 64° getauchten Drahte um, indem sie von den Strahlen der letzteren, in rhombischen Tafeln krystallisirenden Säure durchwachsen werden. Auch dem bloſsen Auge erscheint die bei 51° schmelzende Säure weiſser, opaker und compacter als die andere. An der Luft, beim Manipuliren, Pressen u. s. w. wandelt sie sich in letztere um. Tollens sieht in diesem Verhalten (1) der β-Dibrompropionsäure ein Analogon der beiden von Zincke (2) beschriebenen Modificationen des Benzophenons.

J. Wislicenus (3) hat den nahen Zusammenhang, der nach Ihm zwischen *Hydracrylsäure* und *Aethylenmilchsäure* besteht, darin bestätigt gefunden, daſs sich aus Aethylenhydratcyanür neben Aethylenmilchsäure etwas Hydracrylsäure und andererseits aus Glycerinsäure neben Hydracrylsäure etwas Aethylenmilchsäure bildet. Betreffs der Methode der Abscheidung und der Identificirung dieser accidentellen Producte, welche sich auf die schon früher (4) beschriebenen Eigenschaften derselben stützt, verweisen wir auf das Original.

Eine gleichzeitige Bildung von *Hydracrylsäure* und *Aethylenmilchsäure* findet ferner nach E. Linnemann (5) bei der Umwandlung von *Acrylsäure* in Milchsäure statt. Die Acrylsäure verbindet sich selbst bei anhaltendem Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht mit Wasser, dagegen vermag das acryls. Natron schon bei 100° in wässeriger Lösung die Elemente des Natronhydrates aufzunehmen, indem wahrscheinlich zuerst Dinatriumlactat entsteht, das dann in Natriumlactat übergeht. Die Trennung

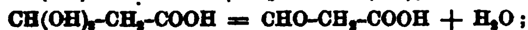
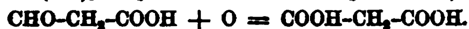
(1) Tollens ist der Ansicht, daſs ähnliche Verhältnisse mehrfach existiren, was ich wenigstens bezüglich des zweifachen Schmelzpunktes für niedrig schmelzende Substanzen aus eigener Erfahrung bestätigen kann. *S.* — (2) Jahresber. f. 1871, 585. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1206. — (4) Jahresber. f. 1873, 553 u. 559. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1095.

der beiden isomeren so erhaltenen Natronsalze gelang leicht durch 98procentigen Alkohol. Beim Abkühlen und längeren Stehen der kochend bereiteten Lösung scheidet sich das *hydracryls. Natron* fast vollständig aus. Die Mutterlauge enthält das *äthylenmilchs. Natron,* welches in kochendem absolutem Alkohol so sehr löslich ist, dafs die Lösung beim Erkalten gänzlich erstarren kann; es ist aufserordentlich zerfliefslich und trocknet im Vacuum zu einer opalisirenden spröden Masse ein, deren Natriumgehalt dem wasserfreien Salz entspricht. Das selbst in kaltem absolutem Alkohol leicht lösliche *äthylenmilchs. Zink* trocknet zu einem farblosen spröden Gummi oder zu einer krystallinischen (1), ungemein zerfliefslichen Masse ein, bei höherer Temperatur liefert es ein in Wasser unlösliches basisches Salz. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der Aethylenmilchsäure wurde die Bildung eines in Aether und Wasser wenig löslichen, unter 100° schmelzenden Körpers beobachtet, welcher beim Kochen mit Zinkoxyd, Zinkcarbonat und Wasser langsam äthylenmilchs. Zink lieferte (Aethylenmilchsäureanhydrid?).

A. Pinner und C. Bischoff (2) haben Ihre (3) Angaben über die Producte der *Reduction* des *Trichlormilchsäureäthers* (4) wesentlich ergänzt und erweitert. Die Reaction selbst wird zweckmäfsig in einem in warmem Wasser stehenden und mit Rückflufskühler versehenen Kolben ausgeführt, in welchem der Trichlormilchsäureäther nur mit so viel Alkohol zusammengebracht wird, dafs er in der Wärme gelöst bleibt. Dann wird etwas Salzsäuregas hineingeleitet und allmählich granulirtes Zink eingetragen; sobald die Reaction zu schwach wird, läfst man wieder etwas Salzsäure hinzutreten. Ist etwas mehr als die theoretische Menge Zink angewendet, so wird der Kolben noch einige Zeit erwärmt und darauf das Reactionsproduct vom Chlorzink im Wasserdampfstrom abdestillirt. Das so erhaltene Oel siedet zu-

(1) Nach Wislicenus (Jahresber. f. 1871, 563; f. 1873, 560) ist das äthylenmilchs. Zink stets amorph. — (2) Ann. Chem. 179, 85. — (3) Jahresber. f. 1874, 586. — (4) Derselbe schmilzt bei 66 bis 67°, nicht bei 60 bei 67°.

nächst zwischen 90° und über 230°. Durch Fractioniren wurden daraus aufser dem die Hauptmenge bildenden Monochloracrylsäureäther (Sdp. 145 bis 146°), etwas *Acrylsäureäther* vom Siedep. 100° (1) und der Eigenschaft, nach einigen Monaten in eine feste amorphe, durchsichtige Masse überzugehen, und unter den höher siedenden Antheilen etwas *Dichlormilchsäureäther* $C_3H_3Cl_2O_3 . C_2H_5$ isolirt. Letzterer, welcher bei 219 bis 221° siedet, wurde aber nur dann beobachtet, wenn zugleich ein kleiner Theil Trichlormilchsäureäther unzersetzt geblieben war. — Der *Monochloracrylsäureäther* wird zwar von kochendem Barytwasser schnell angegriffen, trotzdem ist selbst bei concentrirten Lösungen zur vollständigen Zersetzung stundenlanges Kochen nöthig. Die genauere Untersuchung zeigte, dafs hierbei neben *acrylmilchs.* oder *oxyacryls. Baryt*, welcher in Lösung bleibt, auch *malonsaurer* entsteht, welcher sich abscheidet. In der Lösung wurde die Oxyacrylsäure durch Ueberführung des Baryumsalzes in das Silbersalz nachgewiesen. Zersetzt man das Gemenge der Barytsalze, wie es aus dem Chloracrylsäureäther erhalten wird, mit der hinreichenden Menge Schwefelsäure und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup ein, so krystallisirt alsbald Malonsäure in schönen platten Prismen heraus. Dieselbe zeigte sich in jeder Beziehung identisch mit der aus Cyanessigsäure entstehenden Säure. Die Bildung der Malonsäure aus vorübergehend entstehender Oxyacrylsäure läfst sich vielleicht durch folgende Gleichungen erklären :


$$CH(OH)=CH-COOH + H_2O = CH(OH)_2-CH_2-COOH ;$$

$$CH(OH)_2-CH_2-COOH = CHO-CH_2-COOH + H_2O ;$$

$$CHO-CH_2-COOH + O = COOH-CH_2-COOH.$$

Der Sauerstoff würde hierbei aus der Luft stammen. Malonsäure ist auch neben einer zweiten Säure in dem Wasser enthalten, welches bei der Destillation des rohen Chloracrylsäureäthers im

(1) Denselben Siedep. (100 bis 102°) geben auch Caspary und Tollens an (Ann. Chem. Pharm. **167**, 248 und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 560). In dem betreffenden Referat in Jahresber. f. 1872, 507 ist der Sachverhalt ungenau wiedergegeben. *S.*

Dampfstrome (s. oben) mit übergeht. Dasselbe reagirt sauer und giebt beim Neutralisiren mit Barythydrat einen Niederschlag von malons. Baryt, während das Barytsalz der zweiten Säure in Lösung bleibt. Letztere, die *Monochloracrylsäure* $C_3H_3ClO_2$, kann man nur erhalten, indem man die Lösung des Barytsalzes, ohne sie vorher zu concentriren, mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausschüttelt. Sie bleibt beim Verdunsten des Aethers als gelbbraune Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch zurück, die sich bei der Destillation vollständig zersetzt und nicht rein erhalten werden konnte.

W. Rudneff (1) giebt an, bei der *Reduction des Trichlormilchsäureäthers* nicht wie Pinner Chloracrylsäureäther (2), sondern als Hauptproduct Dichlormilchsäureäther, wahrscheinlich neben etwas Monochlormilchsäureäther, erhalten zu haben. A. Pinner (3) bemerkt hierzu, dafs Er nach der (im vorigen Artikel) angegebenen Methode aus 2·5 kg Chloralhydrat 0·5 kg nahezu reinen Chloracrylsäureäther dargestellt habe.

Die von O. Wallach (4) durch Reduction des Chloralids erhaltene *Dichloracrylsäure*, welche durch Umkrystallisiren aus Aether leicht rein erhalten werden kann, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 75 bis 77°, ist nicht unzersetzt destillirbar, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in glänzenden Blättchen. Ihre Lösung in Chloroform nimmt bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom auf. Die Dichloracrylsäure ist eine starke Säure und liefert ein sehr lösliches *Kalk-* und *Barytsalz*. Das *Silbersalz* kann unter geringer Zersetzung umkrystallisirt werden und bildet dann kleine, federförmig gruppirte Nadeln.

C. Böttinger (5) theilte Weiteres über die *Brenztraubensäure* mit. Die Vermuthung von Markownikoff (6), dafs dieselbe bei der Oxydation in Essigsäure und Kohlensäure zer-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 484 (Corresp.). — (2) Durch einen Druckfehler steht hier Chlorcrotonsäureäther. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 968. — (4) Dieser Bericht S. 476. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 118, 957, 1583 u. 1585. — (6) In der S. 503, Anm. (3) citirten Abhandlung.

fallen werde, fand Böttinger bestätigt. Tropft man mit Wasser verdünnte Brenztraubensäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 10 g Kaliumdichromat, 10 cbcm concentrirter Schwefelsäure und 60 cbcm Wasser, so verläuft die Reaction ganz glatt. — Die Kenntnifs der Einwirkung von Barythydrat auf Brenztraubensäure vervollständigte Böttinger durch die Untersuchung der Zersetzung, welche das *neutrale* brenztraubens. Baryum beim Kochen mit Wasser erleidet. Man weifs, dafs die Brenztraubensäure, mit überschüssigem Barythydrat gekocht, Uvitinsäure, Uvitonsäure (?), Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure, mit einer zur Neutralisation unzureichenden Menge Barythydrat dagegen Uvinsäure (Pyrocitrarsäure) (1), Brenzweinsäure, Kohlensäure, Essigsäure und zwei noch unbekannte Säuren liefert. Kocht man neutrales brenztraubens. Baryum anhaltend (mehrere Tage) am Rückflufskühler, so entweicht *Kohlensäure*, die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit stark sauer, später wieder neutral. Es scheidet sich *kohlens.* und *oxals.* Baryum aus. Aus der davon abfiltrirten bräunlichen Flüssigkeit fällt Salzsäure ein Gemisch von *Uvinsäure* und *Uvitinsäure*, die durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden; das Filtrat giebt an Aether *Brenzweinsäure*, *Essigsäure* und etwas Uvinsäure ab und enthält dann noch viel Brenzweinsäure und (wahrscheinlich) *Uvitonsäure*. Es werden somit die Zersetzungsproducte der Brenztraubensäure in saurer und alkalischer Lösung gleichzeitig erhalten. — Böttinger hatte schon (2) erwähnt, dafs beim Abdampfen der sog. *Uvitonsäure* zum Syrup und nachherigem Aufnehmen in Wasser ein Rückstand von Uvitinsäure bleibt. Wahrscheinlich *entsteht* hierbei die Uvitinsäure erst und ist nicht schon als solche vorhanden gewesen. Erhitzt man nämlich Uvitonsäure mit Wasser am Rückflufskühler, so entweicht Kohlensäure, Uvitinsäure scheidet sich aus und die Flüssigkeit enthält Oxalsäure, aber auch immer noch unveränderte Uvitonsäure. Dieselbe Zersetzung tritt beim Er-

(1) Jahresber. f. 1874, 580. — (2) In der Jahresber. f. 1874, 580 angeführten Abhandlung.

hitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° mit oder ohne Zusatz von etwas Barythydrat ein, sowie auch, wenn man uvitons. Kalk mit Kalkhydrat in der für die Ueberführung der Uvitinsäure in Metatoluylsäure (1) angegebenen Art (auf 160 bis 200°) erhitzt. Auch hierbei bleibt stets ein Theil der Uvitonsäure unzersetzt, während neben Uvitinsäure auch etwas Metatoluylsäure erhalten wird.

J. van 't Hoff (2) hat Seine (3) Beobachtungen über *Cyanessigsäure* und *Malonsäure* im Zusammenhange und mit einigen Ergänzungen mitgetheilt. Die Cyanessigsäure schmilzt nicht bei 80°, sondern bei 55°. Die bei der Darstellung ihres Aethyläthers früher erwähnte Bildung von Malonsäure oder deren Aether findet sich in der ausführlicheren Mittheilung nicht angedeutet. Hervorgehoben wird, dafs man die mit Salzsäure gesättigte Flüssigkeit *sofort* in Wasser giefsen müsse : ein Theil des Cyanessigsäureäthers scheidet sich hierbei ab, der Rest wird der mit Soda neutralisirten Flüssigkeit durch Aether entzogen. Für die Darstellung von Malonsäure fand es Hoff zweckmäfsig, zunächst die Cyanessigsäure durch Verseifen ihres (aus Monochloressigäther und Cyankalium bereiteten) Aethers, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether zu isoliren und sie dann erst durch Kalihydrat in Malonsäure überzuführen (4); Salzsäure erwies sich zur Ausführung der letzteren Reaction weniger geeignet. Der Schmelzpunkt des *Malonamids*, welches van 't Hoff durch Eindampfen einer Lösung von Malonsäureäthyläther in Ammoniak erhielt (5), wurde zu 170° gefunden.

Aus Anlafs einer Bemerkung von J. H. van 't Hoff (6) und dieselbe im Wesentlichen bestätigend, theilt W. Petrieff (7) mit, dafs das Gas, welches bei der Einwirkung von *Brom* auf wässerige *Malonsäurelösung* neben Bromwasserstoff entweicht, Kohlensäure sei und das neutrale schwere Oel, welches sich

(1) Jahresber. f. 1872, 554. — (2) Arch. Néerland. 10, 274. — (3) Jahresber. f. 1874, 561 u. 578. — (4) Auf diese letztere Reaction bezieht sich die frühere Angabe der Ausbeute. — (5) Vgl. Osterland, Jahresber. f. 1874, 579. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 355. — (7) Daselbst, 730.

jedoch nicht immer bilde, Bromoform. Auf eine concentrirte Malonsäurelösung wirkt Brom schon in der Kälte unter bedeutender Wärmeentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaction scheidet sich beim Abkühlen *Tribromessigsäure* als weiſse, krystallinische Masse aus; die Mutterlauge enthält nach der Zusammensetzung der daraus dargestellten Salze *Dibromessigsäure* nebst sehr wenig Dibrommalonsäure.

S. P. Sadtler (1) beobachtete bei der Darstellung von Glycerinsäure und Ueberführung derselben in das Calciumsalz, daſs ein Theil (etwa $^1/_{10}$) des letzteren sich von dem übrigen durch seine groſse Schwerlöslichkeit unterschied. Die Kalkbestimmung in dem ausgewaschenen und bei 100° getrockneten pulverförmigen Salze (2) ergab ein auf *tartrons. Calcium* stimmendes Resultat. Die durch Oxalsäure in Freiheit gesetzte Säure wurde durch Abdampfen in kleinen Tafeln ausgeschieden, die denen der Tartronsäure und Nitroweinsäure gleichen und den richtigen Wasserstoffgehalt (3) zeigten. Bei Wiederholung des Versuches wurde keine Tartronsäure erhalten.

J. Gottlieb (4) theilte Näheres über die von Ihm (5) als Product der Einwirkung von *Chlor* auf *citracons. Natrium* erhaltene *Trichlorbuttersäure* mit. Das dort (5) erwähnte, bei der genannten Reaction entstehende Oel bildet sich um so reichlicher, je länger man das Chlor einleitet. Man verwendet zweckmäſsig eine Lösung von citracons. Natrium vom spec. Gew. 1·16 und leitet so lange Chlor durch, bis die über dem ausgeschiedenen Oele stehende Flüssigkeit wieder klar und deutlich gefärbt erscheint. Um auch die in letzterer Flüssigkeit gelösten Antheile des Oels zu gewinnen, wird dieselbe nach Zusatz von Salzsäure (wobei sich eine Trübung einstellt) in einer Retorte so lange auf 100° erwärmt, als mit dem Wasser ein ölartiges Pro-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1456. — (2) Sadtler machte davon auch zwei Verbrennungen; dieselben waren jedoch „erfolglos, da jedesmal unzersetztes Calciumcarbonat in der Röhre zurückblieb“ (!). — (3) Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 218; J. pr. Chem. [2] 12, 1. — (5) Jahresber. f. 1873, 566.

duct übergeht. In der Retorte scheidet sich gleichzeitig ein wesentlich aus Trichlorbuttersäure bestehendes Oel aus, während ein Theil der letzteren noch in der darüber befindlichen Flüssigkeit gelöst bleibt und als Dichlorcrotonsäure (s. unten) gewonnen werden kann. Das ursprünglich abgeschiedene und das zuletzt erwähnte Oel werden vereinigt, mit Wasser (1/2 Vol.) bedeckt und unter Vermeidung jeder Erwärmung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Hierbei scheidet sich das schon früher (1) erwähnte indifferente Oel aus, dessen letzte Antheile durch Ausschütteln mit Aether beseitigt werden. Aus der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die rohe Trichlorbuttersäure als ein gelbes Oel aus, dessen letzte Antheile man mit Aether extrahirt. Die Trichlorbuttersäure läfst sich nicht unzersetzt destilliren, aber bei einer relativ niedrigen Temperatur verflüchtigen, wenn man sie in einer Retorte anhaltend im Luft- oder Kochsalzbade erwärmt. Anfangs geht sie dabei mit den Wasserdämpfen als Flüssigkeit, später im festen Zustande über. Die flüssige Säure erstarrt nach Entfernung des Wassers im Exsiccator bei der Berührung mit fester Säure innerhalb einiger Stunden. Die so erhaltene Trichlorbuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ besteht aus dicht an einander gelagerten, häufig drusenartig gruppirten kleinen atlasglänzenden Prismen. Ihr Geruch ist schwach, entfernt an Buttersäure erinnernd, doch etwas scharf. Sie schmilzt bei 50° und erstarrt meist erst nach längerer Zeit wieder. Sie ist unzersetzt sublimirbar, färbt sich bei 140° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Berührung mit Wasser verflüssigt sie sich. Die Salze der Trichlorbuttersäure sind bei der grofsen Zersetzlichkeit der Säure schwierig und nur bei niederer Temperatur zu erhalten. Alle untersuchten sind wasserfrei und in Aether löslich. *Ammonsalz* $C_4H_4Cl_3O_2NH_4$; bildet krystallinische Krusten oder deutlich ausgebildete kleine Krystalle (2). *Kaliumsalz* $C_4H_4Cl_3O_2K$; kry-

(1) Jahresber. f. 1873, 566. — (2) Krystallographisch untersucht von V. v. Lang [Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, Juliheft].

stallisirt aus Alkohol in ziemlich grofsen, aber undeutlichen Krystallen. In Wasser ist es merklich schwerer löslich, als das Ammonsalz. Das *Baryumsalz* $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Ba$ schied sich beim Verdunsten seiner Lösung zuerst in kleinen Oktaëdern ab, erstarrte aber schliefslich zu einer gummiartigen spröden Masse. Das *Bleisalz* $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Pb$ bildet feine, seideglänzende, drusig vereinigte Nadeln. Ein Silbersalz konnte nicht erhalten werden. — Durch Zinkstaub und Salzsäure wird die Trichlorbuttersäure unter heftiger Reaction in *Monochlorcrotonsäure* $C_4H_5ClO_2$ übergeführt. Man kocht das Reactionsproduct mit kohlens. Natron in geringem Ueberschufs, filtrirt und fügt Salzsäure hinzu. Die neue Säure scheidet sich dann in feinen Nadeln aus, welche beim Erwärmen leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmelzen. Das Filtrat enthält noch eine reichliche Menge der Säure, welche durch Destillation gewonnen werden kann. Die durch Sublimation und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigte Säure bildet lange glänzende farblose Nadeln, die bei 59° schmelzen und bei 55° wieder strahlig-krystallinisch erstarren. Sie besitzt einen nicht sehr starken, aber deutlich aromatischen Geruch und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Nach diesen Eigenschaften scheint sie mit der von Froelich (1) untersuchten Monochlorcrotonsäure (Geuther's Monochlorquartenylsäure) identisch zu sein, von welcher sie sich jedoch durch den Wassergehalt ihres *Baryumsalzes* $(C_4H_4ClO_2)_2Ba + 4H_2O$ unterscheidet, das farblose, ziemlich grofse, sehr schnell verwitternde Prismen (2) darstellt. Das *Bleisalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Pb + H_2O$ fällt aus der ziemlich concentrirten Lösung des Baryumsalzes als amorpher weifser Niederschlag, der sich innerhalb 24 Stunden in kleine undeutliche Krystalle umwandelt. Das analog erhaltene *Silbersalz* $C_4H_4ClO_2Ag$ bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, wobei ein Theil reducirt wird, glänzende flache Nadeln. Die

(1) Jahresber. f. 1869, 545. — (2) Krystallographisch untersucht von V. v. Lang a. a. O.

Säure ist hiernach auch verschieden von der Monochlortetracrylsäure von Geuther (1) und der Säure Sarnow's (2), dagegen vielleicht identisch mit der von Swarts (3) aus Citradichlorpyroweinsäure dargestellten Monochlorcrotonsäure; denn die letztere schmilzt nach Versuchen von Morawski bei 59 bis 60° und erstarrt bei 52°. — Es wurde schon im Bericht für 1873 erwähnt, dafs die obige Trichlorbuttersäure beim Kochen mit Alkalien in Salzsäure und *Dichlorcrotonsäure* zerfällt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet sich nachher auf Zusatz einer Mineralsäure die Dichlorcrotonsäure als ein Oel ab, welches beim Abkühlen sehr bald erstarrt, während sich die darüber stehende Flüssigkeit noch mit langen glänzenden Nadeln erfüllt. Reichliche Mengen dieser Säure kann man aus der bei der Behandlung von citracons. Natron mit Chlor erhaltenen, von den öligen Ausscheidungen getrennten wässerigen Flüssigkeit (s. oben) gewinnen, indem man dieselbe, nach Abscheidung der Monochlorcitramalsäure als Baryumsalz (4), anhaltend mit Kalkmilch kocht, von der man successive so viel zusetzt, dafs die Reaction immer schwach alkalisch bleibt. Das Filtrat wird nach dem Concentriren (wobei sich viel Kochsalz und zugesetztes Baryumsalz ausscheidet) mit Salzsäure zersetzt. Der gröfste Theil der Dichlorcrotonsäure scheidet sich hierbei durch Verunreinigungen stark gefärbt aus, der Rest wird durch Destillation des Filtrates gewonnen. Man reinigt sie durch Sublimation unterhalb ihres Siedepunktes; der sublimirten Säure haftet immer noch eine stark aromatisch riechende Substanz an, welche durch wiederholtes Sublimiren und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser beseitigt werden kann. Die so gereinigte Dichlorcrotonsäure $C_4H_4Cl_2O_2$ zeigt nur einen sehr schwachen Geruch. Sie schmilzt bei 64° und siedet bei 215·5° (uncorr.), sublimirt schon bei weit niedrigerer Temperatur in flachen glänzenden Nadeln und verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich. Aus Wasser

(1) Jahresber. f. 1871, 575. — (2) Jahresber. f. 1872, 511. — (3) Jahresber. f. 1873, 582. — (4) Jahresber. f. 1871, 591.

krystallisirt sie in feinen langen Prismen. Sie wirkt sehr energisch auf die Haut und auf Kautschuk ein. Die Salze der Dichlorcrotonsäure sind in Wasser leicht löslich und zersetzen sich schon bei 100°. Das *Natriumsalz* wurde beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in Nadeln von der Formel $C_4H_3Cl_2O_2Na + H_2O$ erhalten. Das *Calciumsalz* $(C_4H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$ bildet büschelförmig vereinigte glänzende Nadeln, die bei 38° noch kein Wasser verlieren. Das *Bleisalz* $(C_4H_3Cl_2O_2)_2Pb + H_2O$ krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 100° ihr Wasser vollständig verlieren, wobei das Salz zu zähen, beim Erkalten zu einer gummiartigen Masse erstarrenden Tropfen schmilzt. Das *Silbersalz* $C_4H_3Cl_2O_2Ag$ wurde aus dem Calciumsalz dargestellt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, wobei nur geringe Reduction eintrat, in ziemlich langen glänzenden Nadeln erhalten. Es ist nicht sehr lichtempfindlich. — Natriumamalgam wirkt sehr langsam auf die beschriebene Dichlorcrotonsäure ein und führt sie endlich in *Isobuttersäure* über, welche durch das Baryum-, Calcium- und Silbersalz identificirt wurde. Intermediäre Reductionsproducte konnten (auch mit Zink und Salzsäure) nicht erhalten werden. — Bezüglich der Bildung der obigen Trichlorbuttersäure giebt Gottlieb an, daſs sie niemals in nachweisbarer Menge aus freier Citraconsäure, sondern nur aus deren Natronsalz erhalten wurde und zwar im letzteren Falle stets in Begleitung einer merklich gröſseren Quantität des früher erwähnten indifferenten Oeles (vgl. Morawski, dieser Bericht S. 541).

Petrieff und Eghis (1) haben durch Einwirkung von Aetzbaryt auf Dibrombuttersäure *Bromoxybuttersäure* $C_4H_7BrO_3$ vom Schmelzpunkt 100 bis 102° erhalten. Mit Silberoxyd giebt diese gut krystallisirendes *dioxybutters. Silber* $C_4H_7AgO_4$. Die freie *Dioxybuttersäure* bildet ein dickes, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Ihre Salze krystallisiren gut, mit Ausnahme der Alkalisalze. Bei längerer Einwirkung von Silber-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 265 (Corresp.).

oxyd auf Dibrombuttersäure bildet sich neben Dioxybuttersäure auch Oxalsäure. — Cyankalium und Dibrombuttersäureäther geben eine schwere, aromatisch riechende Flüssigkeit (Bromcyanbuttersäure ?), welche beim Behandeln mit Calciumhydroxyd eine Säure $C_5H_8O_5$ (*Oxypyroweinsäure*) liefert.

Digerirt man nach C. Bischoff (1) *Dichloracetoncyanhydrin* mit mäfsig starker Salzsäure mehrere Tage auf dem Wasserbade und dampft dann unter wiederholtem Wasserzusatz ein, so hinterbleibt ein Gemenge von Salmiak und *Dichloracetonsäure* oder *Dichloroxyisobuttersäure* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHCl_2}{>}C(OH)\text{-}COOH$, die man durch Aether ausziehen kann. Sie scheidet sich aus der ätherischen Lösung in blumenkohlartig angehäuften, seideglänzenden Prismen, aus der alkoholisch-ätherischen in kurzen dicken Prismen ab. Sie schmilzt bei 82 bis 83° und kann unzersetzt sublimirt, aber nicht destillirt werden. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen. Das *Kalisalz*, aus alkoholischem Kali und alkoholischer Säurelösung hergestellt, bildet breite Nadeln und Krystallrinden, die sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser lösen. Das *Ammonsalz*, auf analoge Art erhalten, stellt deutliche Prismen oder bei gröfserer Concentration der angewendeten Lösungen eine atlasglänzende Krystallmasse dar, die sich sehr leicht in Wasser löst. Das *Barytsalz*, eine aus Prismen bestehende Krystallmasse, ist wasserhaltig; es zersetzt sich bei der geringsten Erwärmung unter Bildung von Chlorbaryum und kohlens. Baryt. Das *Silbersalz* $C_4H_5AgCl_2O_3$ fällt als weifser, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag aus, wenn man zu einer concentrirten Säurelösung Silbernitrat und wenig Ammoniak setzt. Es wird am Lichte und beim Erwärmen schnell zersetzt. Eine mit frisch gefälltem Bleicarbonat behandelte Lösung der Säure scheidet beim freiwilligen Verdunsten zuerst gelbliche Krystallkugeln des *neutralen Bleisalzes*, dann weit löslichere, durchsichtige, ziemlich grofse Prismen eines *basischen Bleisalzes*

(1) In der S. 489 angeführten Abhandlung.

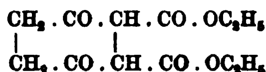
ab. Der *Aethyläther* $C_4H_5(C_2H_5)Cl_2O_3$ wird aus der Säure mittelst Alkohol und Salzsäure erhalten und von dem Ueberschufs der letzteren durch Abdampfen befreit. Er siedet unter Zersetzung zwischen 208 und 215°. — Die aus dem *Trichloracetoncyanhydrin* auf gleiche Art entstehende *Trichloracetonsäure* bildet einen unkrystallisirbaren, sehr leicht zersetzlichen Syrup. Von den Salzen konnte keines rein erhalten werden, nur das Silbersalz entsprach annähernd der theoretischen Zusammensetzung.

A. Prehn (1) hat die schon von Swarts (2) beim Kochen der *Citra-* und *Mesamonochlorbrenzweinsäure* mit Kalilauge beobachtete *Crotonsäure* genauer untersucht und mit den bekannten Crotonsäuren verglichen. Es genügt, das Product der Einwirkung von Salzsäure auf Citraconsäureanhydrid einmal mit überschüssiger Natronlauge aufzukochen; destillirt man dann mit Schwefelsäure, so lange das Uebergehende noch sauer destillirt, und sättigt das Destillat mit kohlens. Calcium, so erhält man beim Verdunsten zuerst ein sehr schwer lösliches Calciumsalz, dann ein leicht lösliches, in breiten, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des *crotons. Calciums.* Die freie Säure erhält man daraus leicht durch Zusatz von Salzsäure und Abkühlen auf 0° als farblose Krystallmasse und oft in grofsen, wohlausgebildeten Prismen. Nach dem Waschen mit wenig Wasser, Abpressen und einmaligem Destilliren ist sie rein und entspricht dann der Formel $C_4H_6O_2$. Sie schmilzt bei 16° und erstarrt beim Abkühlen sofort wieder; sie siedet bei 160·5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und geht hierbei leicht zum kleinen Theil in eine feste amorphe Substanz über, die zurückbleibt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich. Das *Silbersalz* $C_4H_5O_2Ag$ ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich und krystallisirt bald in kleinen, compacten Krystallen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert diese Crotonsäure Propionsäure. Sie stimmt hierin mit der *Meth-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 19 u. 359. — (2) Jahresber. f. 1866, 406.

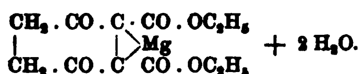
acrylsäure von Frankland und Duppa (1) überein, deren übrige (von den Entdeckern abweichend beschriebene) Eigenschaften nach L. Paul (2), der die letztere Säure aus Oxyisobuttersäure zum Vergleich darstellte, ebenfalls genau die der oben beschriebenen Säure sind. Dieselbe, mit der Methacrylsäure identische Crotonsäure erhielt Prehn auch aus der Mesaconsäure durch Erhitzen mit Salzsäure u. s. w. Der hierdurch wachgerufene Zweifel an der Verschiedenheit der Citra- und Mesamonochlorbrenzweinsäure fand weitere Begründung in dem Nachweis, dafs die krystallinische Masse, die sich beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit concentrirter Salzsäure in den Röhren abscheidet, nicht, wie man nach Swarts glauben könnte, Citramonochlorbrenzweinsäure, sondern Mesaconsäure ist. Da nun auch reine Mesaconsäure sich nicht erst bei 160°, wie Swarts angiebt, sondern wie die Citraconsäure schon bei 100° mit Salzsäure vereinigt, so ist es ganz unmöglich, aus Citraconsäure und Salzsäure reine Citrachlorbrenzweinsäure zu erhalten, ja sogar möglich, dafs der Vereinigung mit Salzsäure erst die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure vorangeht, man also stets nur Mesachlorbrenzweinsäure erhält. — Die Säure des oben erwähnten schwer löslichen Calciumsalzes ist flüssig, wird bei — 20° noch nicht fest und siedet bei 232°. In Wasser ist sie schwer löslich.

J. Wislicenus (3) berichtete über eine Arbeit von F. Herrmann, durch welche das Gebiet der Acetessigäthersynthesen (4) auf den *Bernsteinsäureäther* ausgedehnt wird. Die Einwirkung von *Kalium* auf diesen Aether hat schon Fehling (5) untersucht. Nach Herrmann ist die hierbei entstehende Ver- Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ als *Succinylbernsteinsäureäther*



(1) Jahresber. f. 1865, 385. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 359, Anm. (1). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1089. — (4) Jahresber. f. 1874, 564 und dieser Bericht S. 515. — (5) Ann. Chem. Pharm. 49, 186 (1844).

auszusprechen. Sie ist neutral, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Benzol zu einer prachtvoll hellblau fluorescirenden Flüssigkeit und krystallisirt in grofsen hellgelblichen triklinen Formen vom Schmelzpunkt 126 bis 127°. Aus ihrer alkoholischen Lösung fällt alkoholische Kalilösung zunächst eine weifse *Monokaliumverbindung* $C_{12}H_{15}KO_6$, welche mit überschüssigem Kali in die prachtvoll orangefarbene, in Wasser mit gelber Farbe lösliche *Dikaliumverbindung* $C_{12}H_{14}K_2O_6$ übergeht. Aus beiden wird durch Säuren (selbst Kohlensäure) die ursprüngliche Verbindung regenerirt. Die wässerige Lösung der Dikaliumverbindung zersetzt sich leicht, liefert aber frisch bereitet mit Magnesiumsalzen einen purpurfarbenen Niederschlag der *Magnesiumverbindung*



Dieselbe wird bei 80° unter Wasserverlust gelb, beim Uebergiefsen mit Wasser aber wieder carminroth. — J. Remsen (1) hat ebenfalls die Fehling'sche Verbindung untersucht und beschreibt sie als schöne flache, bei 128° schmelzende Nadeln mit einem Stich in's Gelbe. Er erhielt durch Vermischen von alkoholischer Natronlösung mit ihrer Lösung in Alkohol (oder auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf letztere) sogleich einen schön rothen, voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen (wobei er gelb wurde) die *Natriumverbindung* $C_{12}H_{14}Na_2O_6 + 4\,H_2O$ darstellte. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, Salzsäure fällt aus der Lösung die ursprüngliche Verbindung. Auf gleiche Art erhält man mittelst Barytwasser die *Baryumverbindung* $C_{12}H_{14}BaO_6 + H_2O$ als schön rosenrothen, beim Trocknen gelb werdenden Niederschlag. Sie wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol nicht zersetzt. Mit Kalkwasser wird die schön citronengelbe *Calciumverbindung*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1408; Sill. Am. J. [3] 9, 120.

$C_{12}H_{14}CaO_6 + H_2O$ erhalten. Remsen stellte auch die rothe Magnesiumverbindung durch Kochen des Körpers $C_{12}H_{16}O_6$ mit Magnesia dar, aber nicht im reinen Zustande. Er hält die von Wislicenus aufgestellte Constitutionsformel noch nicht für erwiesen und macht Seine Ansicht darüber von dem Erfolg der noch nicht beendigten Versuche über die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids abhängig. Acetylchlorid, Ammoniak, nascirender Wasserstoff wirken nicht auf die Verbindung ein, Kaliumpermanganat sowie Salpetersäure oxydiren sie sehr langsam, Wasser wirkt bei 150° zersetzend.

G. J. W. Bremer (1) hat gefunden, daſs die nach Dessaignes (2) durch Erhitzen von Weinsäure mit Jodphosphor und Wasser dargestellte *Aepfelsäure* die Polarisationsebene des Lichtes *rechts dreht*. Die Versuche werden mit Linksweinsäure fortgesetzt.

F. A. Hartsen (3) prüfte die Bleisalze von Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure und Aepfelsäure auf ihre Löslichkeit in verdünnter Essigsäure und fand, daſs nur das *äpfels. Blei* darin bei 50 bis 70° löslich ist und zwar in sehr beträchtlicher Menge; beim langsamen Erkalten auf 30 bis 40° krystallisirt es in feinen Nadeln aus. Man kann dieſs Verhalten zur Abscheidung der Aepfelsäure benutzen. Von den weniger häufigen Säuren hat nur das *agaricums. Blei* (4) die Eigenschaft, beim Erkalten in weiſsen glänzenden Nadeln zu krystallisiren.

A. Claus und Wiegand (5) fanden bei Wiederholung des Versuches von Bothe (6), weins. Silber mit siedendem Wasser auszuziehen, daſs das hierbei entstehende Silbersalz der sog. *Oxyweinsäure*, das aus der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssigkeit erhalten wird, nichts anderes als *weins. Silber* ist. Sie versuchten ferner, Weinsäure durch Kochen mit einer ammoniakalischen Lösung von kohlens. Silberoxyd zu oxydiren. 1 Mol. Weinsäure wurde hierbei durch 3 Mol. Ag_2CO_3 fast voll-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 861; Instit. 1875, 412. — (2) Jahresber. f. 1860, 255. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 110. — (4) Jahresber. f. 1870, 878. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 950. — (6) Jahresber. f. 1864, 774.

ständig in Oxalsäure übergeführt. Daneben entstand in geringer Menge eine andere syrupförmige, ein leicht lösliches Kalksalz gebende Säure. In gröfserer Menge entsteht letztere bei Anwendung von nur 2 Mol. Ag_2CO_3.

Petrieff und Eghis (1) erhielten durch Einwirkung von *Natriumamalgam* auf *Weinsäureäthyläther* hauptsächlich *Aethylweinsäure* $C_2H_2(HO)C_2H_5O(CO_2H)_2$ neben einer anderen Säure von der Zusammensetzung der Erythritsäure $C_4H_8O_5$. Aus dem neutralen *Citronsäureäther* wurde auf gleiche Art eine Säure erhalten, welche aus dem Barytsalz abgeschieden einen dicken, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup bildete und sich bei 160° zersetzte. (Unter den Destillationsproducten konnte Citronensäure nachgewiesen werden.) Das Silbersalz entsprach der Formel $C_6H_8(C_2H_5)Ag_2O_7$.

F. Bente (2) hat versucht, zur Darstellung von *Levulinsäure* (3) statt des Rohrzuckers andere Materialien anzuwenden, nämlich Filtrirpapier, geschliffenes Tannenholz und Caragheenmoos, auch in allen Fällen Levulinsäure erhalten, jedoch im besten Falle — mit Caragheenmoos — nur eine gleiche Ausbeute wie mit Rohrzucker. Die genannten Substanzen wurden in Schwefelsäure, die mit 1/4 ihres Gewichtes Wasser verdünnt war, gelöst, was beim Tannenholze nicht völlig gelang, die Lösung so weit verdünnt, dafs sie eine 5procentige Säure darstellte und 8 Tage lang gekocht. Nach der Sättigung mit Marmor wurde die Flüssigkeit stark eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene, von gleichzeitig gebildeter Ameisensäure durch Eindampfen befreite Levulinsäure wurde in das Zinksalz übergeführt und dessen gesättigte Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung gefällt. So entstand levulins. Silber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Die concentrirten Mutterlaugen des Zinksalzes gaben bei directer Fällung mit Silbernitrat oder beim

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 264 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 416. — (3) Jahresber. f. 1874, 604.

Sättigen der durch Schwefelwasserstoff daraus isolirten Säure mit Silberoxyd ein anderes Silbersalz, welches in kleinen gelblichen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt und mit dem levulins. Silber isomer zu sein scheint. — Aufser der schon erwähnten *Ameisensäure* wurde bei der beschriebenen Darstellung der Levulinsäure *Traubenzucker* (aus dem Caragheen an dessen Stelle ein schwach linksdrehender Syrup) erhalten.

Eine Lösung von *Angelicasäuredibromid* in Kali liefert bekanntlich beim Kochen Butylenbromid neben Kohlensäure. Unter Umständen kann aber diese Reaction nach E. Demarcay (1) zu einer mit der *Angelicasäure isomeren* Säure führen. Man erhält dieselbe leichter, indem man das Dibromid destillirt, das ölige (bisweilen krystallisirende) Destillat mit Kali kocht, die Lösung von geringen Mengen einer bromhaltigen Flüssigkeit trennt und mit Schwefelsäure zersetzt. Hierbei fällt die neue Säure als ein Oel aus, das bald zu Krystallen erstarrt. Man reinigt dieselben durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliefspapier und Destilliren und erhält so farblose Krystalle von schwachem, an Angelicasäure erinnerndem Geruch, die sich sehr wenig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser lösen und sich daraus beim Abkühlen in kleinen Nadeln abscheiden. Der Schmelzpunkt liegt bei 61 bis 62°, der Siedepunkt bei 194 bis 196°, steigt jedoch etwas gegen Ende der Destillation. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Essigsäure und Propionsäure. Der Aethyläther dieser Säure siedet bei 153 bis 155° und riecht ähnlich wie der der Angelicasäure. Mit Brom vereinigt sie sich zu $C_5H_8Br_2O_2$. Nach diesen Eigenschaften scheint sie mit der *Methylcrotonsäure* von Frankland (2) identisch zu sein. Das Dibromid der letzteren schmilzt nach Demarcay bei 79 bis 82°, das der ursprünglichen Angelicasäure bei 77 bis 80°, so dafs schon diese Verbindungen identisch zu sein scheinen, wofür auch die gleichen Zersetzungsproducte bei der Destillation

(1) Compt. rend. **80**, 1400. — (2) Jahresber. f. 1865, 385.

und bei der Behandlung mit Kali sprechen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

Eine von A. Lebedeff (1) ausgeführte sorgfältige Untersuchung der Salze und Derivate der synthetischen *Pyroweinsäure* Simpson's (2) hat die vollständige Identität derselben mit der durch Destillation der Weinsäure erhaltenen ergeben.

A. Claus und Hörmann (3) haben gefunden, dafs die *Brenzweinsäure*, welche aus dem durch Einwirkung von Cyankalium auf Allyljodid entstehenden Dicyanid (4) durch Kochen mit Kali erhalten wird und ebenso die gewöhnliche Brenzweinsäure, mit welcher jene identisch ist, dieselbe Zersetzung in Kohlensäure und Buttersäure erleidet, wie die Aethylmalonsäure (5), wenn man sie längere Zeit auf 200 bis 210° erhitzt. Diese Zersetzung tritt jedoch niemals bei 160°, sondern erst bei der angegebenen Temperatur ein und ist auch nie eine vollständige. Es hinterbleibt stets viel Brenzweinsäureanhydrid, welches bekanntlich glatt entsteht, wenn man Brenzweinsäure schnell über die Siedetemperatur des ersteren (etwa bis zu 250°) erhitzt.

Th. Morawski (6) hat die Untersuchungen von J. Gottlieb (7) über die Einwirkung des *Chlors* auf *citracons. Natron* fortgeführt und zum vorläufigen Abschlufs gebracht. Er constatirte zunächst, dafs die Bildung der *Trichlorbuttersäure* unabhängig von der des indifferenten chlorhaltigen Oeles verläuft; denn die mit Chlor bis zu einem gewissen Grade gesättigte Lösung des citracons. Natrons giebt auf Zusatz von Salzsäure eine ölige Ausscheidung von reiner, in Sodalösung vollständig löslicher Trichlorbuttersäure. Letztere verdankt ihre Entstehung der vorübergehenden Bildung von *Monochlorcrotonsäure*, welche durch Addition von 1 Mol. Chlor in Trichlorbuttersäure übergeht. Diese Monochlorcrotonsäure gelingt es mitunter zu iso-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1688 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1861, 657. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 100. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 612. — (5) Jahresber. f. 1878, 577. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 135; J. pr. Chem. [2] **12**, 369. — (7) Jahresber. f. 1871, 591; f. 1873, 566; dieser Bericht S. 529.

liren, wenn man die Einwirkung des Chlors in einem gewissen Stadium unterbricht; es scheiden sich dann feine seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 58·5° und Erstarrungspunkt 51° aus. Das in flachen Nadeln krystallisirende *Silbersalz* entsprach der Formel $C_4H_4ClO_2Ag$, das sehr leicht verwitternde *Baryumsalz* der Formel $(C_4H_4ClO_2)_2Ba + 4 H_2O$. Die Säure ist also identisch mit der von Gottlieb (1) aus derselben Trichlorbuttersäure durch Entziehung von Chlor erhaltenen Monochlorcrotonsäure und wurde von dem Letzteren auch schon bei der Chlorung der Citraconsäure mit Salzsäure und chlors. Kali im Destillat erhalten, aber für Monochlorbuttersäure angesehen. (Die nochmalige Analyse des von Gottlieb dargestellten Silbersalzes erwies dasselbe als monochlorcrotons. Silber.) Die Monochlorcrotonsäure selbst bildet sich durch Zerfall eines Theiles der in der Flüssigkeit enthaltenen Citradichlorbrenzweinsäure. Dafs die Bildung von Trichlorbuttersäure und somit auch die letzterwähnte Reaction bei der Einwirkung von Chlor auf freie Citraconsäure *nicht* stattfindet, hat nach Morawski in der Abwesenheit des Metalls und der dadurch bedingten geringeren Intensität dieser Einwirkung seinen Grund. Die Ausscheidung der freien Monochlorcrotonsäure kommt durch die saure Reaction der Flüssigkeit zu Stande. — Morawski untersuchte ferner das indifferente Oel, welches in der Regel neben der Trichlorbuttersäure erhalten wird, und fand, dafs dasselbe bei hinreichender Einwirkung des Chlors wesentlich aus *Trichloraceton* besteht, im andern Falle noch niedriger gechlorte Acetone enthielt, welche jedoch nicht in reinem Zustande isolirt werden konnten. Ein damit identisches Trichloraceton bildet sich beim Einleiten von Chlor in reines monochlorcitramals. Natron, welches somit als Muttersubstanz des indifferenten Oeles anzusehen ist. Dafs die Substanz ein Derivat des Acetons sei, bewies Morawski durch Rückführung in dieses vermittelst Natriumamalgam, sowie

(1) Dieser Bericht S. 581.

durch die Zersetzung in Essigsäure und Chloroform beim Zusammenbringen mit der berechneten Menge Barythydrat :



$$C_3H_3Cl_3O + H_2O = C_2H_4O_2 + CHCl_3.$$

Nach letzterer Reaction ist das Trichloraceton mit dem von Krämer (1) aus Isobutylaldehyd erhaltenen identisch. Morawski beschreibt es als ein farbloses, leicht bewegliches Oel von schwachem, nicht unangenehmem, beim Erwärmen jedoch von scharfem stechendem Geruch. Es ist in Wasser nicht ganz unlöslich; die Lösung wird schon durch Handwärme trübe. In dünner Schicht verflüchtigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure und scheidet sich beim Verdünnen unverändert wieder aus. — Morawski stellt die Reactionen, welche in einer Lösung von citracons. Natron beim Behandeln mit Chlor eintreten, wie nachstehend zusammen :

1. $C_5H_4Na_2O_4 + Cl_2 = C_5H_4Na_2Cl_2O_4$
citracons. Natron — citradichlorpyroweins. Natron.

2. $C_5H_4Na_2Cl_2O_4 = C_4H_4NaClO_2 + NaCl + CO_2$
citradichlorpyroweins. Natron — monochlorcrotons. Natron.

3. $C_5H_4Na_2Cl_2O_4 + H_2O = C_5H_6NaClO_5 + NaCl$
citradichlorpyroweins. Natron — saures monochlorcitramals. Natron.

4. $C_4H_4ClNaO_2 + C_5H_6NaClO_5 = C_4H_5ClO_2 + C_5H_5ClNa_2O_5$
monochlorcrotons. Natron — saures monochlorcitramals. Natron — Monochlorcrotonsäure — monochlorcitramals. Natron.

5. $C_4H_5ClO_2 + Cl_2 = C_4H_5Cl_3O_2$
Monochlorcrotonsäure — Trichlorbuttersäure.

6. $C_5H_5ClNa_2O_5 + Cl_2 = 2\,NaCl + C_3H_5ClO + 2\,CO_2$
monochlorcitramals. Natron — Monochloraceton.

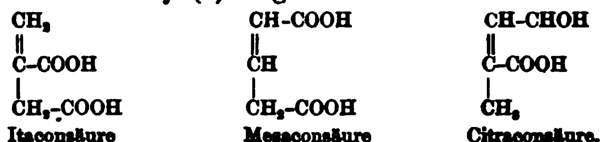
7. $C_3H_5ClO + Cl_4 = C_3H_3Cl_3O + 2\,HCl$
Monochloraceton — Trichloraceton.

Th. Morawski (2) hat auch das *mesacons. Natron* der Einwirkung des *Chlors* unterworfen. Das Salz wurde wie das citraconsaure als Lösung vom spec. Gew. 1·16 angewendet. Die Reaction verläuft viel träger und unter weit geringerer Wärme-

(1) Jahresber. f. 1874, 345; vgl. Bischoff, dieser Bericht S. 488. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 157; J. pr. Chem. [2] 12, 392.

entwickelung als bei jenem. Nach längerem Einleiten schied sich ein Oel aus, welches als *Trichloraceton*, frei von Trichlorbuttersäure und identisch mit dem aus citracons. Natron entstehenden (vgl. den vorigen Artikel) erkannt wurde. Die wässerige Flüssigkeit, von dem gelösten Trichloraceton durch Destillation befreit, enthielt *Monochlorcitramalsäure*, aber keine nachweisbare Menge von Dichlorcrotonsäure. Die überhaupt beobachteten Producte sind also wie bei der freien Mesaconsäure (1) identisch mit den aus citracons. Natron erhaltenen.

Auf Grund theoretischer Betrachtungen über die Constitution der *Citronensäuregruppe* gelangt L. Henry (2) zu nachstehenden Formeln, von denen die der Itaconsäure und Citraconsäure mit den von Meilly (3) aufgestellten identisch sind:



Th. Morawski (4) verwirft Henry's Formel der Mesaconsäure, weil, wie Er fand, die aus Mesadibrombrenzweinsäure entstehende *Monobromcrotonsäure* bei der Behandlung mit Natriumamalgam ebenso wie die aus Citradibrombrenzweinsäure entstehende (5) *Isobuttersäure* liefert und sonach wahrscheinlich mit der letzteren identisch ist. Ferner spreche die von Prehn (6) beobachtete Bildung *derselben* Crotonsäure (Methacrylsäure) aus Citra- und Mesaconsäure, sowie die von Ihm (Morawski) (7) beschriebene Entstehung von Monochlorcitramalsäure beim Behandeln von Mesaconsäure mit Chlor dafür, daſs, wie die Citraconsäure, so auch die Mesaconsäure eine Methylgruppe enthalte.

A. G. Schlotterbeck (8) gab eine Vorschrift zur Herstellung einer haltbaren Lösung von citronens. Magnesia für pharmaceutische Zwecke.

(1) Jahresber. f. 1874, 616; vgl. auch Prehn, dieser Bericht S. 535. — (2) Bull. soc. chim. [2] 22, 347. — (3) Jahresber. f. 1874, 610. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 161; J. pr. Chem. [2] 12, 396. — (5) Geromont, Jahresber. f. 1872, 511. — (6) Dieser Bericht S. 535. — (7) Jahresber. f. 1874, 616. — (8) Pharm. J. Trans. [3] 6, 428.

A. Peltz (1) untersuchte verschiedene im Handel vorkommende Sorten von *citronens. Magnesia.* Eine französische (Citrate de Magnesie solubile) bestand nur aus Weinsäure und Natrondicarbonat, desgleichen eine englische (Citrate of Magnesia or Granulare effervescente saline), welche aufserdem noch 2 Proc. Magnesia enthielt. Ein deutsches Präparat (von Schering) sowie das nach der Pharmacop. Rossica bereitete, waren körnige, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht und mit saurer Reaction lösliche Pulver, welche resp. 15 und 18 Proc. Magnesia enthielten.

C. Rice (2) gab eine Vorschrift zur Bereitung einer *citronens. Eisen* und *citronens. Wismuth* enthaltenden Lösung für die Zwecke der Pharmacie.

Wie H. Kämmerer (3) mittheilt, hat Kreitmair beobachtet, dafs beim Erwärmen von *Citronensäure* mit *Essigäther* unter Entbindung von Essigsäure *Monoäthylcitronensäure* entsteht. Neutralisirt man nach Verjagung der Essigsäure durch einen 100° warmen Luftstrom den Rückstand mit kohlens. Natron und concentrirt die Lösung, so krystallisirt zuerst citronens. Natron, dann auf Zusatz von Alkohol das Natronsalz der monäthylirten Säure heraus. Das letztere ist aufserordentlich hygroskopisch.

Ad. Claus und Roennefahrt (4) haben die Einwirkung von *Natriumamalgam* auf *Citronensäureäthyläther* (5) untersucht. Sie fanden, dafs bei vollständigem Ausschlufs von Wasser *keine* Reaction eintritt, auch wenn man mit absolutem Aether verdünnt. Setzt man aber tropfenweise Wasser zu, so beginnt eine Reaction, bei welcher jedoch niemals eine Reduction der Citronensäure stattfindet, sondern, nach Mafsgabe des zur Wirkung kommenden Wassers, eine Aethylgruppe nach der anderen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 108. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 282. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 732. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 866. — (5) Dieser gewöhnlich als nicht unzersetzt destillirbar beschriebene Aether liefert nach Claus und Rönnefahrt um so weniger Zersetzungsproducte, je öfter man ihn destillirt. Nach 5- bis 6maliger Destillation siedet er fast unzersetzt bei 283° (uncorr.).

durch Natrium ersetzt wird. Nach Unterbrechung der Reaction setzt man am besten Aether zu, trennt vom Quecksilber und schüttelt die ganz trübe ätherische Lösung mit dem gleichen Vol. Wasser. Während der unveränderte Citronensäureäther in der ätherischen Schicht bleibt, gehen die Natronsalze der entstandenen Citronensäure, Mono- und Diäthercitronensäure in die wässerige Lösung. Man dampft diese zur Trockne und zieht mit starkem Alkohol aus, wodurch alles diäthercitronens. Natron und ein Theil des in Alkohol schwerer löslichen monoäthercitronensauren in Lösung gehen, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol zu trennen sind; den Rückstand löst man in Wasser und fällt die Citronensäure durch Bleinitrat, das leicht lösliche monoäthercitrons. Blei bleibt in Lösung. Die *Monoäthercitronensäure* krystallisirt in fächerförmig gruppirten dünnen Säulchen mit abgestumpften Endflächen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge ein Destillat, welches die Lieben'sche Alkoholreaction (1) deutlich zeigt. Das *Natronsalz* bildet durchsichtige, meist schön ausgebildete Prismen, die an der Luft leicht zerfliefsen und in Wasser äufserst löslich sind. Die Lösung giebt weder mit Chlorbaryum noch mit Bleiacetat Niederschläge; sobald man sie aber mit Aetzbaryt erwärmt, scheidet sich unter Alkoholbildung citronens. Baryt aus. Das *Silbersalz* kann aus heifsem Wasser, in dem es leicht löslich ist, ohne wesentliche Zersetzung krystallisirt erhalten werden und bildet dann rhombische Täfelchen. Bei anhaltendem Kochen der Lösung erfolgt Reduction ohne Bildung eines Silberspiegels. Das *Barytsalz* (treppenförmige Krystallaggregate) und das *Bleisalz* (eine undeutlich krystallinische Masse) sind in Wasser sehr leicht löslich und zersetzen sich bei 100° unter Bildung von Citronensäure und Alkohol. — Die *Diäthercitronensäure* scheint nicht krystallisirbar zu sein; ihr *Natronsalz* ist zerfliefslich und in absolutem Alkohol leicht löslich. Das *Barytsalz* und *Bleisalz* sind leicht

(1) Jahresber. f. 1870, 431.

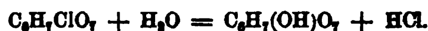
lösliche, hygroskopische, syrupartige Massen, die bei längerem Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Alkohol Citronensäure entstehen lassen.

Nach P. Champion und H. Pellet (1) entsteht beim allmählichen Eintragen von entwässerter Citronensäure in eine Mischung aus 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure *Nitrocitronensäure*. Wenn die Lösung concentrirt ist, scheidet sich ein Th. der Nitrosäure nach einigen Tagen in Krystallen aus. Man giefst die Mischung in überschüssiges Wasser unter Vermeidung der Erwärmung, entfernt die Schwefelsäure durch kohlens. Baryt, sättigt das Filtrat mit kohlens. Alkali, fällt durch überschüssiges dreibasisch - essigs. Blei und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Oder man sättigt nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt, wodurch ein Niederschlag von nitrocitronens. und salpeters. Baryt entsteht, entfernt das letztere Salz durch Auswaschen und zersetzt dann das erstere genau durch Schwefelsäure. Die Lösungen der Nitrocitronensäure dürfen nicht zu weit eingedampft werden, weil sie sich sonst, selbst im Vacuum, zersetzen. Sie ist in Aether unlöslich, in Alkohol in jedem Verhältnifs löslich. Die *Alkalisalze* sind krystallisirbar. Das *Barytsalz* entspricht der Formel $(C_6H_4(NO_2)O_7)_2Ba_3$, das *Bleisalz* $(C_6H_4(NO_2)O_7)_2Pb_3$.

B. Pawolleck (2) hat die von Carius (3) aufgefundene Fähigkeit der *unterchlorigen Säure*, sich mit ungesättigten Molekülen direct zu verbinden, für die *Aconitsäure* bestätigt. Nachstehendes Verfahren ergab die reichste Ausbeute an chlorhaltiger Säure. Eine schwach alkalische, 174 g Aconitsäure (4) ent-

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 448. — (2) Ann. Chem. 178, 150. — (3) Jahresber. f. 1863, 385. — (4) Zur Darstellung derselben werden in einem einhalsigen Rundkölbchen von 200 cbcm Inhalt, welchem mittelst Kork ein gebogenes, etwa $^1/_2$ m langes Destillationsrohr aufgesetzt ist, 100 g Citronensäure rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis das Rohr eben der ganzen Länge nach mit öligen Tröpfchen besetzt ist. Der schwach gelbe Kolbeninhalt wird nun in eine vorgewärmte Schaale entleert und werden 15 g Wasser hinzugesetzt. Mit weiteren Portionen wird ebenso verfahren. Der Gesammtinhalt der Schaale wird unter häufigem Umrühren mehrere Stunden erhitzt,

haltende Lösung von aconits. Natron in 1 l Wasser wird unter Abkühlung mit Eis mit einer Lösung von 55 g unterchloriger Säure (aus Chlor und Quecksilberoxyd bereitet) in 1 l Wasser versetzt. Nach einigen Stunden hat der Geruch der unterchlorigen Säure einem chloroformartigen Platz gemacht. Man entfernt nun das gelöste Quecksilber mit Schwefelwasserstoff, fügt die zur Zerzetzung des Natriumsalzes nöthige Menge Chlorwasserstoffsäure hinzu und zieht mit Aether aus. Derselbe hinterläfst beim Verdunsten die *Monochlorcitronensäure* als zähe Masse (etwaige Krystallwarzen bestehen aus unveränderter Aconitsäure). Sie zersetzt sich äufserst leicht, ebenso ihre Salze, beide konnten daher nicht rein erhalten werden. Die Säure geht schon beim Kochen mit Wasser partiell in *Oxycitronensäure* $C_6H_7(OH)O_7$ über :



$$C_6H_7ClO_7 + H_2O = C_6H_7(OH)O_7 + HCl.$$

Leichter erfolgt diese Umwandlung mit Hülfe von Basen. Man versetzt hierzu die Säure mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction, nachdem man sie zuvor in so viel Wasser gelöst, dafs alles etwa beigemischte aconits. Calcium sicher in Lösung bleibt, und kocht nun anhaltend. Hierbei scheidet sich das oxycitronens. Calcium als körnig-krystallinischer Niederschlag aus. Man stellt daraus die freie Säure mit Schwefelsäure und Alkohol dar und reinigt sie vermittelst des Bleisalzes. Die Oxycitronensäure trocknet über Schwefelsäure zu einer zähen, gelblichen, an der Luft zerfliefslichen Masse ein, die sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löst und einen angenehm sauren

wobei er immer dicker wird und endlich beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt (was nur sehr unvollständig geschieht, wenn man zu hoch erhitzt und den Wasserzusatz verabsäumt hat). Diese wird möglichst zerkleinert und mit völlig wasser- und alkoholfreiem Aether überschichtet. Hierbei bleibt etwa die Hälfte der angewendeten Citronensäure als feines Krystallpulver zurück. Nachdem der Aether abdestillirt ist, wird die hinterbliebene Aconitsäure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Abpressen gereinigt. Ihre Quantität beträgt bis 30 Proc. der in Reaction getretenen Citronensäure. Sie darf beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keine Trübung geben (Citronensäure).

Geschmack besitzt. Die neutralen, einfach- und zweifachsauren *Kalium*- und *Natriumsalze* sind amorph. *Calciumsalz* $(C_6H_5O_8)_2Ca_8 + 9H_2O$; aus dem neutralen Natriumsalz durch Chlorcalcium oder durch genaues Neutralisiren der Säure mit dünner Kalkmilch. Hierbei löst sich anfangs der entstehende Niederschlag in der überschüssigen Säure, bis man sich dem Sättigungspunkt nähert. Voluminöser Niederschlag, der nach 24 Stunden in mikroskopische Nadeln übergeht. Er verliert das Krystallwasser vollständig erst bei 210°, bleibt noch bei 260° unzersetzt; löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. *Baryumsalz* $(C_6H_5O_8)_2Ba_3 + 5H_2O$; wird wie das vorige erhalten und bildet ein amorphes Pulver, welches beim Erhitzen mit Wasser (auch im zugeschmolzenen Rohr) zwar dicht, aber nicht deutlich krystallinisch wird und noch schwerer löslich ist, als das Calciumsalz, dem es im Uebrigen gleicht. *Cadmiumsalz* $(C_6H_4O_8)_2Cd_4 + 6H_2O$, aus dem Natriumsalz durch doppelte Zersetzung erhalten, wird durch Erhitzen mit Wasser, am schnellsten im geschlossenen Rohr bei 130° krystallinisch und bildet dann mikroskopische, sehr regelmäfsige rhombische (monokline?) Tafeln. Es löst sich in Wasser sehr wenig und auch in verdünnter Essigsäure nur schwierig. Bei 210 bis 220° wird es wasserfrei. Das *Kupfersalz* $(C_6H_4O_8)_2Cu_4 + ?H_2O$ ist leicht löslich und wird aus seiner Lösung durch Zusatz von Alkohol als blafsgrünblaues Pulver von wahrscheinlich wechselndem Wassergehalt gefällt. Bei 130° wird es mifsfarbig, bei 150° wasserfrei und bei 165 bis 170° verpufft es. *Zink* löst sich langsam in Oxycitronensäure unter Wasserstoffentwicklung. Ein *Zinksalz*, welches mehr als 4 Aeq. Zink enthielt, wurde aus dem Natriumsalz durch Erhitzen mit essigs. Zink (nicht mit schwefels. oder Chlorzink) als flockiger, später körniger Niederschlag erhalten. Das *Bleisalz* ist ein sehr schwer löslicher, weifser, bei längerem Kochen mit Wasser körnig werdender Niederschlag. *Silber*- und *Quecksilbersalze* bewirken in der neutralisirten Säure weifse Niederschläge, welche sich beim Stehen allmählich, schnell beim Kochen zersetzen. Der *Aethyläther* $(C_6H_5O_8)(C_2H_5)_3$ bildet, vermittelst Alkohol und Salzsäuregas dargestellt, eine geruchlose,

dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack und ist nicht unzersetzt destillirbar. — Die Behandlung der (aconitsäurehaltigen) Monochlorcitronensäure mit Zink und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure führte zu Gemischen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften auf Carballylsäure und Citronensäure hindeuteten. In Betreff der von Wichelhaus (1) als charakteristisch hervorgehobenen Reaction der *Carballylsäure* gegen Eisenoxydsalze bemerkt Pawolleck : 1) die Ausscheidung des Eisensalzes wird unterstützt durch theilweise Neutralisation mit sehr verdünntem Ammoniak; 2) bei reiner Säure wirkt ein Ueberschuſs kaum bemerkbar lösend auf das Eisensalz; 3) bei Vorhandensein kleiner Mengen von Citronensäure erzielt der Ueberschuſs von Ammoniak eine dunkelkirschrothe Lösung; 4) Ist die Menge der Citronensäure erheblich, so tritt gar keine Fällung ein, sondern sofort genannte Färbung.

Ad. Claus (2) hat gefunden, daſs die von H. Kämmerer (3) bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von entwässerter Citronensäure in absolutem Alkohol angeblich erhaltene *Hydrocitronensäure* hierbei nicht entsteht. Es entwickelt sich vielmehr so viel Wasserstoff, als dem angewendeten Natrium entspricht und aus der Flüssigkeit kann die ursprüngliche Quantität Citronensäure wiedergewonnen werden. Seine Vermuthung, Kämmerer's in Alkohol und Aether unlösliche Säure sei saures citronens. Blei gewesen, weist Letzterer (4) durch die Mittheilung der früher ausgeführten Analysen zurück, deutet dieselben aber jetzt statt auf eine Hydrocitronensäure auf Carballylsäure, deren Entstehung aus der Citronensäure sich ungezwungen erklären lasse. Ad. Claus (5) replicirt, indem Er darauf aufmerksam macht, daſs die Carballylsäure *nicht* die Eigenschaften der Hydrocitronensäure Kämmerer's besitze. Des Letzteren Analysen wiesen auf Citronensäure hin, mit deren Reactionen die von Kämmerer für Seine Säure angegebenen identisch

(1) Jahresber. f. 1864, 395. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 155. — (3) Jahresber. f. 1866, 402. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 732. — (5) Daselbst, 863.

wären und seien sicher nicht mit einer in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz ausgeführt.

A. Helms (1) beschrieb einige Derivate der *normalen Oenanthylsäure* vom Siedep. 220 bis 222°. *Monobromönanthylsäure* entsteht beim Erhitzen gleicher Mol. Brom und Oenanthylsäure auf 140 bis 160°, konnte aber nicht rein isolirt werden. Durch Destillation mit Wasserdampf von der unveränderten Oenanthylsäure befreit, wurde sie 3 bis 4 Stunden lang mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad digerirt, wobei sie in *Amidoönanthylsäure* $C_7H_{15}NO_2$ übergeht. Diese bildet nach der Reinigung durch das Bleisalz und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose sechsseitige Tafeln oder ovale büschelig vereinigte Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, löslich auch in verdünntem Alkohol, aber nicht in absolutem und in Aether. Beim Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, die Hauptmenge verkohlt unter Ausstofsung alkalisch reagirender Dämpfe. Das *Kupfersalz* $(C_7H_{14}NO_2)_2Cu$ ist ein dunkelblauer, amorpher, in Wasser, Alkohol und Ammoniak fast unlöslicher Körper. *Salzs. Amidoönanthylsäure* $C_7H_{14}NO_2 . HCl$ hinterbleibt beim Verdunsten einer Lösung der Amidosäure in Salzsäure unter der Luftpumpe in langen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Prismen. Mit Platinchlorid entsteht ein in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Doppelsalz. *Oxyönanthylsäure* $C_7H_{14}O_3$ wird am besten erhalten durch etwa dreistündiges Erhitzen einer wässerigen Lösung von monobromönanthyls. Kalium auf 140° und Ausschütteln mit Aether, nach dessen Verdunstung sie als ein alsbald erstarrendes Oel hinterbleibt. Bei sehr langsamem Verdunsten krystallisirt sie in langen Prismen. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heifsem, scheidet sich aber beim Erkalten ölig ab und erstarrt unter Wasser nicht. Sie schmilzt bei 59 bis 60° und wird bei 55 bis 56° wieder fest. Bei stärkerem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. Von zahlreichen Salzen wurde nur das *Kupfer-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1167.

und *Silbersalz* krystallisirt erhalten. Der aus letzterem vermittelst Methyljodid dargestellte *Oxyönanthylsäuremethyläther* $C_7H_{13}(CH_3)O_3$ ist eine farblose, bei 160 bis 165° siedende Flüssigkeit, die sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, in Wasser nicht löst. Aus derselben entsteht durch Einwirkung von Ammoniak das *Oxyönanthylamid* $C_7H_{13}O_2 . NH_2$, sechsseitige, bei 147° schmelzende Tafeln, die sich in heifsem Wasser leicht und auch in gewöhnlichem Weingeist lösen. Mit Salzsäure verbindet es sich nicht, durch Alkalien wird es in Ammoniak und Oenanthylsäure zerlegt.

E. Erlenmeyer und O. Sigel (1) haben Darstellung und Eigenschaften der *Hydroxylcaprylsäure* (2) genauer beschrieben. Zur Darstellung mischt man unter guter Kühlung gleiche Volumina von Oenanthol und absoluter Blausäure (man kann auch wasserhaltige anwenden, mufs aber dann längere Zeit bei 30° stehen lassen). Das Product, welches sich in rauchender Salzsäure klar lösen mufs, wird am aufsteigenden Kühler mit Salzsäure gekocht (bei 1·5 Th. Salzsäure von 1·19 spec. Gew. genügt ¼ Stunde), sodann mit Wasser versetzt. Die über der Salmiaklösung abgeschiedene ölige Schicht wird in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Hydroxycaprylsäure $C_8H_{16}O_3$ in grofsen, fettig anzufühlenden Platten von unbestimmbarer Form, die sich wie Seife schneiden lassen, aus. Schmelzp. 69·5°. Schmilzt man sie unter Wasser, so nimmt sie Wasser auf und bildet damit ein Oel, das erst über Schwefelsäure wieder krystallisirt. Sie schmeckt sauer, anfangs kühlend, später scharf und etwas brennend. Beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 120° zerfällt sie sehr leicht in Oenanthol und Ameisensäure. *Hydroxycaprylsäureäther* $C_8H_{15}(C_2H_5)O_3$ wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, Waschen mit Wasser und etwas Soda und Trocknen über entwässertem Glaubersalz als bei 229 bis 230° (unter 715 mm Druck) siedende Flüssigkeit erhalten. —

(1) Ann. Chem. 177, 102. — (2) Jahresber. f. 1874, 621.

Dampft man das aus Oenanthol und Blausäure entstehende Product auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt *Hydroxycaprylonitril* $C_8H_{15}NO$ wiewohl nicht in völlig reinem Zustande. Dasselbe stellt ein klares farbloses Oel vom spec. Gew. 0·9048 bei 17° dar, welches selbst bei —16° nicht fest wird und sich weder für sich, noch mit Wasserdampf destilliren läfst. Schon bei 110 bis 115° beginnt es in Blausäure und Oenanthol zu zerfallen. Es löst sich wenig in Wasser; diese Lösung giebt mit Silbernitrat in der Kälte nicht, aber beim Kochen einen Niederschlag von Cyansilber. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Beim Behandeln mit Kalilauge wird Blausäure abgespalten. — *Hydroxycaprylamid* $C_8H_{17}NO_2$ = C_6H_{13}-CH(OH)-$CONH_2$ entsteht aus dem Nitril langsam durch Sodalösung oder durch kalte Salzsäure vom spec. Gew. 1·1, sofort beim Vermischen mit rauchender Salzsäure (1·19), wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf. Die klare Mischung erstarrt alsbald zu einem Brei von Krystallen, die sich auf Wasserzusatz noch vermehren und durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden. So dargestellt bildet das Amid weifse, atlasglänzende, bei 150° schmelzende Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem weit leichter löslich sind. Auch in Alkohol und Aether lösen sie sich; die alkoholische Lösung wird durch Wasser krystallinisch gefällt.

P. Champion und H. Pellet (1) erhielten durch Eintragen von gepulverter Stearinsäure in ein Gemisch aus 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure eine *Nitrostearinsäure* $C_{18}H_{35}(NO_2)O_4$. Sie scheidet sich als leicht gelbliches Pulver aus, wenn man die obige Mischung nach öfterem Umschütteln und 12 stündigem Stehen in kaltes Wasser giefst, und wird durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt.

F. Grahe (2) reinigt die *Oelsäure* der Stearinfabriken durch Verseifen, Abkühlen der durch Salzsäure wieder abgeschiedenen

(1) In der S. 547 angeführten Abhandlung. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 65.

und gewaschenen Säure auf 2 bis 4°, Abpressen des Flüssigen nach einigen Tagen, Lösen in Alkohol und nochmalige Abkühlung der alkoholischen Lösung. Der Rest der fetten Säuren scheidet sich sodann krystallinisch aus, die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade abgedampft. Die so erhaltene gelb gefärbte Oelsäure löst $^{1}/_{9}$ ihres Gewichts trockenen gefällten *Quecksilberoxyds* bei 60 bis 80° ohne jede Reduction auf.

C. Rice (1) hält jede Erwärmung bei der Darstellung von *öls. Quecksilberoxyd* für schädlich. Er löst das vollkommen trockene Oxyd bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren. Die *Oelsäure* stellt Er zu diesem Zweck aus käuflicher Säure dar, welche zuerst durch wiederholtes Abkühlen auf 45° F. und Abpressen von den festen Säuren befreit und dann mit einer gleichen Menge wässeriger schwefliger Säure unter häufigem Umschütteln dem Lichte ausgesetzt wird. Die Säure wird hierdurch entfärbt, jedoch in der Regel nicht vollständig. Rice giebt eine Zusammenstellung der sonstigen Methoden zur Reinigung der Oelsäure.

Aromatische Säuren.

Nach Seiner (2) Methode zur *Ueberführung von Aminen in Säuren* hat W. Weith in Gemeinschaft mit A. Landolt (3) nun auch das dritte isomere Toluidin, das *Metatoluidin*, in *Metatolylsäure* und *Isophtalsäure* verwandelt. Das Metatoluidin wurde nach Beilstein und Kuhlberg (4) dargestellt und im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Paratoluidin) in nur sehr kleiner Menge erhalten. Durch mehrtägiges Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Schwefelkohlenstoff resultirte das *Dimetatolylsulfocarbamid*, $CS(NH . C_6H_4 . CH_3)_2$, in concentrisch

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 147. — (2) Jahresber. f. 1873, 616. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 715. — (4) Jahresber. f. 1871, 712; dort als Orthotoluidin bezeichnet.

gruppirten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 122° (1), die sich spurenweise in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen, und aus diesem durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler das *Metatolylsenföl* $CS . N . C_6H_4 . CH_3$. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit vom charakteristischen Geruch der Senföle, schwerer als Wasser, bei — 20° noch nicht erstarrend und bei 244° (unter 732 mm Druck) constant siedend (2). Es regenerirt mit Metatoluidin den ursprünglichen Sulfoharnstoff; beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung entsteht *Monometatolylsulfocarbamid* $CS\langle{}^{NH . C_6H_4 . CH_3}_{NH_2}$, farblose, sternförmig vereinigte Prismen vom Schmelzpunkt 103°, welche sich in Alkohol und Aether leicht, in heifsem Wasser mäfsig, in kaltem nur wenig lösen. Die Zersetzung des Metatolylsenföls mit Kupferpulver verlief wie die der isomeren Senföle, das Destillat war nach einmaliger Rectification über Kupfer frei von Schwefel; die zuletzt übergehenden Antheile erstarrten zu feinen, nicht näher untersuchten Nadeln. Durch Erhitzen des erhaltenen Nitrils mit concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° wurde *Metatoluylsäure* vom Schmelzpunkt 109·5° (18 bis 20 Proc. des Senföls) erhalten. Das *Silbersalz* derselben $C_6H_4(CH_3)COOAg$ bildet kleine, breite glänzende Nadeln, die in heifsem Wasser mäfsig, in kaltem wenig löslich sind und sich am Lichte langsam dunkel färben. Bei der Oxydation lieferte sie *Isophtalsäure* (3). — Weith und Landolt führten auf gleiche Art das schon von W. Otto (4) aus Bromacetanilid dargestellte *Parabromphenylsenföl* in ein Nitril über, welches beim Erhitzen mit Salzsäure *Parabrombenzoësäure* gab. Das Senföl stellten Sie aus dem entsprechenden Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Salzsäure auf

(1) *Orthotolylsulfocarbamid* schmilzt bei 166°, *Paratolylsulfocarbamid* bei 178°. — (2) Orthotolylsenföl siedete an demselben Thermometer bei 241°, Phenylsenföl bei 222°. — (3) Das mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknete *Barytsalz* derselben enthielt 2 H_2O (statt 3 H_2O). — (4) Jahresber. f. 1869, 667.

150 bis 160° dar und fanden die Angaben Otto's über beide Verbindungen bestätigt. Die Reaction beweist die Parastellung des bei 63° schmelzenden Bromanilins.

E. B. Shuttleworth (1) empfiehlt das leicht lösliche *benzoës. Lithium* an Stelle anderer Lithiumsalze zum therapeutischen Gebrauch. Das Salz, welches durch Kochen von kohlens. Lithium mit Wasser (9 Th.) und allmählich einzutragende Benzoësäure (etwa $3^1/_4$ Th.) leicht zu erhalten ist, krystallisirt in glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen von kühlem, süfsem, nicht unangenehmem Geschmack. Es löst sich bei 15° in $3^1/_3$, bei 100° in $2^1/_2$ Th. Wasser und in 10 Th. kaltem Alkohol vom spec. Gew. 0·838. Die Lösung reagirt sauer.

A. Lieben (2) bestätigte die Beobachtung von Sperlich und Lippmann (3), dafs *Benzoylchlorid* bei starker Abkühlung fest wird. Den Schmelzpunkt des festen Chlorids fand Er bei —1°.

H. Kolbe (4) fand bei der in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Darstellung und Untersuchung von *Salylsäure* (5) aus Chlorsalylsäure die Behauptung von Beilstein und Reichenbach (6), die Salylsäure sei identisch mit Benzoësäure, bestätigt. Vermischt man die durch Destillation mit Wasserdampf aus der rohen Salylsäure erhaltene Benzoësäure mit dem Destillationsrückstande, der eine schmierige gelbliche Substanz enthält, durch Auflösen in heifsem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten wieder ein sandiges geruchloses Pulver vom Aussehen der Salylsäure aus. Die Eigenschaften der Benzoësäure werden also in der Salylsäure durch eine Verunreinigung maskirt. Die letztere läfst sich auch durch übermangans. Kali entfernen.

O. Hartmann (7) hat *Parachlorbenzoësäure* (Chlordracylsäure), welche aus Paraoxybenzoësäure dargestellt war, der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser unterworfen und hierbei *Benzoësäure* erhalten. Dieselbe krystallisirt ebenso wie

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 682. — (2) Ann. Chem. **178**, 43. — (3) Jahresber. f. 1870, 686, Anm. (2). — (4) J. pr. Chem. [2] **12**, 151; Monit. scientif. [3] **5**, 1017. — (5) Jahresber. f. 1860, 289. — (6) Jahresber. f. 1864, 348. — (7) J. pr. Chem. [2] **12**, 204.

die aus Chlorsalylsäure erhaltene (vgl. den vorstehenden Artikel), nur undeutlich. Als die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Säure mit dem Destillationsrückstande vermischt wurde, nahm sie wieder alle Charaktere der rohen Säure an. Auch das Kalksalz der letzteren war schwer krystallisirt zu erhalten.

O. Emmerling (1) erhielt durch Oxydation von käuflichem *Monochlortoluol* mit übermangans. Kali ein Gemisch von viel *Ortho*- mit wenig *Parachlorbenzoësäure*. Sie lassen sich durch kochendes Wasser, in dem die Orthochlorbenzoësäure sehr leicht löslich ist, trennen. Die *Parachlorbenzoësäure* liefert ein schön krystallisirendes, in heifsem Wasser lösliches *Silbersalz* $C_6H_4Cl.COOAg$. Das *Natriumsalz* $C_6H_4Cl.COONa$ ist sehr leicht löslich. Das *Bleisalz* bildet einen weifsen unkrystallinischen Niederschlag, das *Eisensalz* ähnelt dem Eisenbenzoat. Zur Darstellung des *Chlorids* $C_6H_4Cl.COCl$ wendet man zweckmäfsiger Fünffach- als Dreifach-Chlorphosphor an. Es bildet eine schwere, an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 220 bis 222° und dem spec. Gew. 1·377, die sich mit Wasser leicht zersetzt. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus das *Amid* $C_6H_4Cl.CONH_2$, farblose, bei 170° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. Durch Eintropfen von Anilin in das Chlorid erhält man das *Anilid* $C_6H_4Cl.CO.NHC_6H_5$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 194°. Der Aethyläther der Parachlorbenzoësäure konnte weder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, noch durch Zersetzung des Chlorids mit absolutem Alkohol gewonnen werden. Dagegen wurde der *Methyläther* $C_6H_4Cl.COOCH_3$ erhalten durch 4stündiges Erhitzen von parachlorbenzoës. Silber mit überschüssigem Methyljodid auf 100°. Derselbe bildet blendend weifse grofse Nadeln vom Schmelzpunkt 42° und ist äufserst leicht löslich in Alkohol. — Die *Ortho*-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 880.

chlorbenzoësäure lieferte ein bei 235 bis 238° siedendes *Chlorid*, welches mit absolutem Alkohol mehrere Stunden auf 100° erhitzt einen bei 237 bis 241° siedenden Aether von angenehmem, obstartigem Geruch erzeugte (1).

H. Ost (2) hat die interessante Beobachtung gemacht, dafs beim Schmelzen von *Chlorsalylsäure* mit *Kalihydrat* als Hauptproduct *Oxybenzoësäure* neben einer kleineren Menge von Salicylsäure entsteht. Die Chlorsalylsäure war nach der Methode von Glutz (3) dargestellt und, wie das Verhalten gegen Eisenchlorid bewies, völlig frei von Salicylsäure. Die beste Ausbeute an Oxysäure wurde erhalten, wenn 1 Th. derselben mit 2 bis $2^1/_2$ Th. gepulvertem Kalihydrat in einer im Oelbade befindlichen Retorte auf 150° erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur beginnt die Reaction und wird bald so heftig, dafs man die Retorte zweckmäfsig wiederholt aus dem Oelbade herauszieht. Wenn das Aufschäumen nachläfst, ist alle Chlorsalylsäure zersetzt. Das Thermometer zeigt dabei constant 200°. Stärkeres Erhitzen auf 250° verändert die Reactionsproducte nachträglich nicht. Beim Lösen der Schmelze in heifsem Wasser und Ansäuren bleibt ein in heifsem Wasser fast unlöslicher amorpher Körper von noch unbekannter Beschaffenheit zurück; die wässerige Lösung wird mit Aether ausgezogen und im Aetherrückstand Oxybenzoësäure und Salicylsäure am besten durch Chloroform getrennt, welches die letztere leicht löst. Aus 45 g Chlorsalylsäure wurden so 10·5 g Oxybenzoësaure und 5 g Salicylsäure gewonnen. Läfst man die Einwirkung des Kalis stürmisch vor sich gehen, so entsteht verhältnifsmäfsig weniger Salicylsäure. Das Umgekehrte ist der Fall beim Schmelzen mit Natronhydrat (2 Th. auf 1 Th. Chlorsalylsäure); hier ist die Reaction viel ruhiger und es bilden sich annähernd gleiche Mengen von beiden Säuren. Steigerung der Menge des Kalihydrats oder Zusatz von kohlens. Kali hat auf den Verlauf des

(1) Vgl. Kekulé, Jahresber. f. 1860, 298 und Glutz, Jahresber. f. 1867, 444. — (2) J. pr. Chem. [2] **11**, 385; Monit. scientif. [3] **5**, 951. — (3) Jahresber. f. 1867, 444.

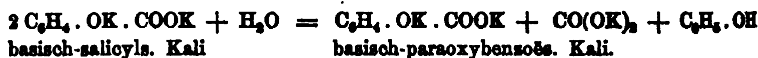
Processes keinen Einflufs. Wendet man aber auf 1 Mol. Säure nur 2 Mol. Kali oder Natron an, so ist die Reaction äufserst heftig und man bekommt nur sehr geringe Mengen von den Oxysäuren. Paraoxybenzoësäure konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. — Um zu untersuchen, ob bei der in Rede stehenden Reaction vielleicht zunächst nur Salicylsäure gebildet werde, welche erst durch das Alkalihydrat weiter in Oxybenzoësäure umgewandelt werde, stellte dann Ost die Versuche an, über deren Resultat schon kurz berichtet wurde (1). Von denselben seien folgende nochmals hervorgehoben (2). *Neutrales salicyls. Kali* spaltet sich bei 210 bis 220° glatt in *basisch-paraoxybenzoës. Kali, Phenol* und *Kohlensäure* nach der Gleichung :



$$2\,C_6H_4.OH.COOK = C_6H_4.OK.COOK + C_6H_5OH + CO_2.$$

Operirt man im Kohlensäurestrom, so ist die entstehende Paraoxybenzoësäure fast farblos und in dieser Form empfiehlt sich das Verfahren zur *Darstellung* von *Paraoxybenzoësäure. Neutrales salicyls. Natron* liefert beim Erhitzen dieselben Mengen Phenol und Kohlensäure, hinterläfst aber einen Rückstand von *basisch-salicyls. Natron* ohne Spur von Paraoxybenzoësäure, welcher sich auch bei 300° nicht weiter verändert. Wie das Natronsalz verhalten sich neutraler salicyls. Kalk, Strontian und Baryt. — Da beim Erhitzen des neutralen salicyls. Kalis die Hälfte der Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure zerfällt, versuchte Ost diesen Uebelstand durch Anwendung von basisch-salicyls. Kali zu vermeiden. Allein auch hierbei verlief die Zersetzung in derselben Weise, der Rückstand enthielt viel kohlens. Kali. Diefs war auch der Fall bei Anwendung eines durch Eindampfen von 1 Mol. Salicylsäure mit 2 Mol. Kalihydrat dargestellten und sorgfältig getrockneten Salzes (3), was sich nur erklären läfst, wenn man annimmt, dafs das getrocknete basisch-salicyls. Kali noch Wasser enthalte :

(1) Jahresber. f. 1874, 689. — (2) Auch für sich mitgetheilt von H. Kolbe, J. pr. Chem. [2] **11**, 24. — (3) Das Trocknen mufs bei ziemlich niedriger Temperatur geschehen, da sonst leicht Phenol entweicht.


$2\,C_6H_4 . OK . COOK + H_2O = C_6H_4 . OK . COOK + CO(OK)_2 + C_6H_5 . OH$
basisch-salicyls. Kali — basisch-paraoxybenzoës. Kali.

Durch die Analyse läfst sich das bei der hygroskopischen Beschaffenheit des Salzes nicht wohl entscheiden. Während also das basische salicyls. Natron (und ebenso Kalk, Strontian, Baryt) noch bei 300° beständig ist, macht das basische Kalisalz eine Ausnahme, und so erklärt es sich, dafs das neutrale salicyls. Kali beim Erhitzen nicht in jenes, sondern in das beständigere basisch-paraoxybenzoës. Kali übergeht. — Aus den weiteren Versuchen mit gesteigerten Alkalimengen, in Betreff deren wir auf den vorigen Bericht verweisen, geht hervor, dafs Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch Erhitzen mit Basen nicht unter allen Umständen leicht in Kohlensäure und Phenol zerfallen; diese Spaltung gelingt nur durch eine bestimmte Menge Alkali, ein Ueberschufs verhindert sie vollständig.

H. Glafsner (1) hat die schon von W. Körner (2) erhaltene *Parajodbenzoësäure* auf demselben Wege (aus Parajodtoluol) dargestellt nnd genauer untersucht. Sie bildet farblose fast unlösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 250 bis 251°. Von Salzen sind beschrieben: *Natriumsalz* $C_6H_4 . J . CO_2Na + \frac{1}{2} H_2O$, farblose, leicht lösliche Nadeln. *Kaliumsalz* $C_6H_4 . J . CO_2K$; lange, derbe, scheinbar rhombische sehr leicht lösliche Tafeln. *Calciumsalz* $(C_6H_4 . J . CO_2)_2Ca + H_2O$; leicht lösliche rhombische Tafeln. *Strontiumsalz* $(C_6H_4 . J . CO_2)_2Sr + H_2O$; perlmutterglänzende farblose Blättchen. *Baryumsalz* $(C_6H_4 . J . CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$; lange rhombische Tafeln. *Zinksalz* $(C_6H_4 . J . CO_2)_2Zn + 4\,H_2O$; scheinbar rhombische leicht lösliche Würfel (? *S.*). — Durch Erhitzen der Parajodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure wird *Parajodmetanitrobenzoësäure* (3) $C_6H_3 . J . NO_2 . CO_2H$ erhalten. Dieselbe ist in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 210°. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3 . J . NO_2 . CO_2K + H_2O$ bildet sehr

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 562. — (2) Jahresber. f. 1867, 665. — (3) Angaben zur Begründung dieser Bezeichnung liegen nicht vor. *S.*

leicht lösliche sechsseitige Säulen. *Natriumsalz* $C_6H_3 . J . NO_2 . CO_2Na + H_2O$; schwefelgelbe, leicht lösliche Nadeln. *Calciumsalz* $(C_6H_3 . J . NO_2 . CO_2)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$; gelbe Nadeln.

F. Beilstein (1) hat durch Einführung von Chlor in die *Orthochlorbenzoësäure* (Chlorsalylsäure) eine mit der gewöhnlichen (α-)Dichlorbenzoësäure isomere Säure erhalten, welche Er *β-Dichlorbenzoësäure* nennt. In der ausführlicheren Mittheilung wird zunächst die bereits erwähnte (2) Ueberführung der Parachlorbenzoësäure in α-Dichlorbenzoësäure genauer beschrieben. Die letztere wurde durch Analyse des Baryt- und Kalksalzes identificirt; sie ist als Parametadichlorbenzoësäure aufzufassen. Die Darstellung der isomeren β-Säure durch Behandeln der Chlorsalicylsäure (3) mit Phosphorchlorid führte zu keinem befriedigenden Ergebnifs; das entstandene Chlorid liefert mit Wasser fast ausschliefslich wieder Chlorsalicylsäure. Die Chlorirung der Orthochlorbenzoësäure kann durch Chlorkalklösung, Antimonpentachlorid oder Kaliumdichromat und Salzsäure geschehen. Beim Kochen mit Chlorkalklösung ist die Bildung einer Trichlorbenzoësäure schwer zu vermeiden. Fünffach-Chlorantimon wirkt auf Orthochlorbenzoësäure erst oberhalb 170° ein; man erhitzt die Säure mit dem doppelten Gewicht $SbCl_5$ 3 bis 4 Stunden auf 230°, wäscht die entstandene Dichlorbenzoësäure mit Salzsäure, destillirt und bindet sie an Baryt. Bei einem anderen Versuch wurde die sechsfache Menge $SbCl_5$ angewendet und hierbei *Tetrachlorbenzoësäure* erhalten. Das *Barytsalz* derselben, wiederholt aus Alkohol krystallisirt, bildet schöne Nadeln von der Formel $(C_7HCl_4O_2)_2Ba + 4 H_2O$. Leitet man Chlorgas in eine kochende Mischung von Orthochlorbenzoësäure und Dreifach-Chlorantimon, so entsteht wesentlich *Trichlorbenzoësäure*. Zur Darstellung der β-Dichlorbenzoësäure ist es am

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 485 (Corresp.), 813, 816, 924; Ann. Chem. 179, 283. — (2) Jahresber. f. 1870, 686. — (3) Beilstein fand den Schmelzpunkt der *Chlorsalicylsäure* bei 167·5° und bestätigte die von Hübner und Brenken (Jahresber. f. 1873, 621) gegebene Formel ihres *Baryumsalzes*. Das *Calciumsalz* $(C_7H_4ClO_3)_2Ca + 3 H_2O$ bildet glänzende Blättchen.

zweckmäfsigsten, in zugeschmolzenen Röhren je 4 g Orthochlorbenzoësäure mit 2·5 g $K_2Cr_2O_7$ und 25 cbcm rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1·2) 3 Tage lang auf 180° zu erhitzen. Man zieht den Röhreninhalt mit Aether aus, kocht den Aetherrückstand mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser, läfst erkalten, filtrirt, kocht wieder mit Wasser u. s. w. und wiederholt diese Operation so oft, bis die auskrystallisirte Säure bei 145 bis 147° schmilzt. Man bindet sie dann an Baryt und krystallisirt das Barytsalz wiederholt aus Alkohol um. — Die *β-Dichlorbenzoësäure* krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln. Sie schmilzt bei 150° und destillirt bei 301° unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. In heifsem Wasser löst sie sich etwas, in kaltem sehr wenig (in 1193 Th. von 11°). Sie wird aus ihren Salzen durch concentrirte Essigsäure gefällt, aber durch einen Ueberschufs leicht gelöst. Das *Barytsalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt aus Alkohol iu glänzenden, langen dicken Nadeln, die das Krystallwasser über Schwefelsäure sehr langsam aber fast vollständig verlieren. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser (1 Th. wasserfreies Salz in 39·79 Th. Wasser von 14·4° und in 37·86 Th. von 16°) und noch leichter in 87proc. Alkohol (1). Das *Kalksalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln. Es löst sich, wie es scheint, in Wasser schwerer als das Barytsalz. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure (2). Das *Bleisalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Pb + H_2O$ ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. In siedendem Alkohol ist es etwas löslich; Wasser fällt es aus dieser Lösung in feinen Nadeln. Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure (3).

(1) *Orthochlorbenzoës. Baryt* krystallisirt aus heifser concentrirter Lösung wasserfrei (Limpricht und v. Uslar, Jahresber. f. 1857, 332; Kekulé, Jahresber. f. 1860, 293); beim freiwilligen Verdunsten erhält man Krystalle mit $3H_2O$, von denen 1 Mol. im Exsiccator entweicht. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist also (übereinstimmend mit Kekulé) $(C_7H_4ClO_2)_2Ba + 2H_2O$. 100 Th. Wasser von 18·5° lösen 31·2 Th. wasserfreies Salz; in kaltem Alkohol ist es wenig löslich. — (2) *Orthochlorbenzoës. Kalk* ist schwer löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. — (3) *Orthochlor*

Das *Kupfersalz* $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Cu + 2H_2O$ ist ein hellblauer, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Das *Kalisalz* läfst sich aus Alkohol in guten Krystallen erhalten. Der *Aethyläther* $C_7H_3Cl_2O_2 . C_2H_5$ ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 271° (Thermometer im Dampf) und vom spec. Gew. 1·3278 bei 0°. Das *Amid* krystallisirt aus siedendem Wasser in prächtigen seideglänzenden weichen wolligen Nadeln. Es löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. Schmelzpunkt 155°. — Die vielfache Uebereinstimmung Seiner β-Dichlorbenzoësäure mit derjenigen Dichlorbenzoësäure, welche Claus und Pfeiffer (1) durch Behandlung von Benzoësäure mit Salzsäure und chlors. Kali erhielten, veranlafste Beilstein zur Wiederholung der letzteren Reaction. Er fand, dafs hierbei gleichzeitig α- und β-Dichlorbenzoësäure entstehen, welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Barytsalze in Alkohol getrennt werden können. Die β-Säure ist mit der oben beschriebenen durchaus identisch. Die hiernach wahrscheinliche Vermuthung, dafs auch bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Benzoësäure neben der α-Säure β-Dichlorbenzoësäure entstehe, findet Bestätigung in einer von Thiel (2) ausgeführten, jetzt von A. Claus (3) mitgetheilten Untersuchung.

A. Burghard (4) machte Mittheilung über *Dibrombenzoësäuren* verschiedener Darstellung. 1. *Parabrombenzoësäure* vom Schmelzpunkt 251° wurde nitrirt und die so erhaltene *Parabrommetanitrobenzoësäure* (5) $C_6H_3Br(NO_2)CO_2H$ vom Schmelzpunkt 199° in die entsprechende *Parabrommetaamidobenzoësäure* umge-

benzoës. *Blei* löst sich etwas in siedendem Wasser. In Alkohol ist es schwerer löslich als β-dichlorbenzoës. Blei. — (1) Jahresber. f. 1873, 620. — (2) Inauguraldissertation, Freiburg i. B. 1874. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 948. Claus scheint allerdings die Identität mit der β-Säure Beilstein's nicht anzuerkennen, erwähnt sie wenigstens nicht. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 558. — (5) Die Constitution dieser Säure und ihrer Abkömmlinge ist nicht durch directe Versuche, sondern aus der der analogen Parachlornitrobenzoësäure von Hübner und Biedermann (Jahresber. f. 1867, 410) erschlossen.

wandelt. Letztere krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen und hellgelben Nadeln, die bei 220 bis 221° schmelzen. Das *salzs.* Salz $C_6H_3Br(NH_2)CO_2H$. HCl bildet lange farblose Nadeln, die sich am Lichte braun färben; das *schwefels.* Salz $C_6H_3Br(NH_2)CO_2H$. SO_4H_2 kleine, durch Wasser zersetzliche Nadeln; das *salpeters.* Salz $C_6H_3Br(NH_2)CO_2H$. HNO_3 hellbraune flache Prismen, die sich mit Wasser ebenfalls zersetzen. Das *Kupfersalz* $(C_6H_3Br(NH_2)CO_2)_2Cu$ ist ein lebhaft grüner, in Wasser kaum löslicher, das *Bleisalz* $(C_6H_3Br(NH_2)CO_2)_2Pb$ ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Löst man die vorstehende Amidosäure in Eisessig, setzt überschüssige Bromwasserstoffsäure hinzu und leitet salpetrige Säure ein, so krystallisirt nach einiger Zeit *Parabrommetabrombenzoësäure* heraus. Vermittelst des Baryumsalzes gereinigt stellt dieselbe kleine, farblose, bei 229 bis 230° schmelzende Nadeln dar, welche sich in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösen. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Br_2CO_2)_2Ba + 4^1/_2 H_2O$ ist in reinem Wasser nicht leicht löslich und krystallisirt daraus in langen farblosen Nadeln. Das *Kupfersalz* $C_6H_3Br_2CO_2Cu$. OH fällt aus dem vorigen durch essigs. Kupfer als hellblauer unlöslicher Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_6H_3Br_2CO_2Ag$ bildet, aus dem Ammonsalz gefällt, zuerst eine farblose Gallerte, die allmählich dicht und weiß wird. Es ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich daraus in dichten weißen Massen ab. Das *Blei-* und *Zinksalz* sind unlösliche weiße Niederschläge, das *Calciumsalz* ist zerfließlich. Der *Aethyläther* $C_6H_3Br_2CO_2$. C_2H_5, aus dem Silbersalz dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 38 bis 38·5°. Das *Amid* $C_6H_3Br_2CO_2$. NH_2 krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 151 bis 152° schmelzenden Nadeln. 2. *Dibromtoluol*, nach Jannasch dargestellt, giebt beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessig *dieselbe* Dibrombenzoësäure. 3. *Orthobrombenzoësäure*, aus Orthobromtoluol nach Zincke (1) bereitet, liefert mit kalter rauchender Salpetersäure

(1) Jahresber. f. 1874, 681.

eine *Orthobromnitrobenzoësäure*, die aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 177 bis 178° krystallisirt. Die entsprechende, daraus mit Zinn und Eisessig dargestellte Amidosäure krystallisirt in breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 177°. Sie liefert eine von der obigen verschiedene Dibrombenzoësäure.

F. Fittica (1) ist bei einer neuen Untersuchung der isomeren *Nitrobenzoësäuren* zu dem Resultat gekommen, daſs der schon von Mulder (2) und E. J. Mills (3) beobachteten Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° eine gesonderte Existenz neben den drei bekannten (Ortho-, Meta- und Para-)Nitrobenzoësäuren zukommt. Auſserdem beschreibt Er eine Säure vom Schmelzpunkt 178°, welche ebenfalls die procentische Zusammensetzung von Nitrobenzoësäure besitzt, aber wahrscheinlich nicht als eine solche anzusehen ist. — 1. *Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127°*. Dieselbe wurde nach sämmtlichen zur Darstellung von Metanitrobenzoësäure angegebenen Methoden erhalten, wenn die Einwirkungstemperatur nicht unnöthig hoch (über 60°) gesteigert wurde. Doch läſst sich eine sichere Darstellungsweise bis jetzt nicht aufstellen. Das Rohproduct der Nitrirung wird durch Destillation mit Wasserdampf von der anhängenden Benzoësäure, deren Menge nur bei dem Mulder'schen Verfahren erheblich ist, befreit und dann in der Weise in das Baryumsalz übergeführt, daſs man die heiſse wässerige Säurelösung möglichst rasch und genau mit Barythydrat (4) sättigt und sogleich erkalten läſst. Es scheint nämlich, als ob die Säure durch längeres Erhitzen mit Barytwasser in Metanitrobenzoësäure verwandelt werde. Das in Blättchen anschieſsende Salz wird behutsam mit warmem Wasser ausgezogen (zur Entfernung des Para- und Orthosalzes) und durch heiſse verdünnte Salzsäure zersetzt. Die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 252, 710 u. 741; „Ueber einige besondere Benzolderivate", Marburg 1876. Wir folgen im Obigen hauptsächlich der letzteren Quelle, in welcher einige frühere Angaben zurückgenommen sind. — (2) Gmelin, VI, 97. — (3) Jahresber. f. 1866, 342. — (4) Nach einer späteren Angabe (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 788), welche auch den Schmelzpunkt der neuen Säure in 185 bis 186° abändert, mit kohlens. Baryt.

abgeschiedene Nitrobenzoësäure ist nach zweimaligem Umkrystallisiren rein. Sie bildet kleine, feine, schwach gelbliche, sternförmig vereinigte Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 127°, sowie unter kochendem Wasser. Ihr Geschmack ist bitter. Das Baryumsalz bildet in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen. Behandelt man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäure, so erhält man Metanitrobenzoësäureäther, welcher beim Verseifen letztere Säure liefert. Zinn und Salzsäure wirken sehr heftig auf die neue Nitrobenzoësäure ein; das Reactionsproduct erstarrt bald zu einem Aggregat feiner gelblicher Nadeln von der Formel $[C_6H_4(NH_2)COOH, HCl]_2SnCl_2$, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 141° schmelzen und bei 130° wieder erstarren (1). Die daraus abgeschiedene *Amidobenzoësäure* bildet röthliche blumenkohlähnliche Massen vom Schmelzpunkt 154 bis 156°. Es ist nicht zweckmäfsig, sie häufig aus Wasser umzukrystallisiren, weil sie sich bei längerem Kochen damit zersetzt. Durch Anwendung von Schwefelammonium erhält man die Säure reiner, in Gestalt gelblicher, schlecht ausgeprägter Krystalle. — 2. Die *Nitrosäure* vom Schmelzpunkt 178° bildet ein Nebenproduct der Darstellung der Nitrobenzoësäure und entsteht wesentlich neben Nitrobenzoësäure von 127° oder auch 141° Schmelzpunkt, wenn man ein Gemisch von 1 Th. Benzoësäure und 2 Th. Salpeter rasch in 2 Th. Schwefelsäure einträgt. Die weitere Behandlung ist wie oben angeführt. Die neue Säure ist in dem am leichtesten löslichen Antheil des Baryumsalzes neben etwas Benzoësäure enthalten. Um noch diese zu entfernen, fällt man das Säuregemisch heifs mit Salzsäure, krystallisirt um und löst in Kalkmilch. Nach dem Filtriren und Verdampfen scheidet sich zuerst das Calciumsalz der neuen Säure ab. Ist bei der Nitrirung gleichzeitig Orthonitrobenzoësäure entstanden, so ist es kaum möglich,

(1) Das zum Vergleich dargestellte *Zinndoppelsalz der Metaamidobenzoësäure* schmolz oberhalb 250° unter Zersetzung.

diese von der neuen Säure zu trennen. Letztere bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser schwach gelbliche mikroskopische Nadeln, welche schwierig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 178° und erstarren wieder bei 175°. Ihr Geschmack ist schwach bitter. Das Calciumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen Nadeln, das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Zinn und Salzsäure wirken langsam auf die neue Säure ein. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten seideglänzende, weifse, zu breiten Sternen vereinigte Nadeln (wahrscheinlich eines Zinndoppelsalzes) ab, welche sich schwierig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether lösen und bei 123° schmelzen. Fällt man das Zinn aus dieser Verbindung durch kohlens. Natrium und säuert das concentrirte Filtrat mit Essigsäure an, so fallen allmählich grofse, schwach gelbliche, seideglänzende, zu Büscheln vereinigte Blätter aus. In heifsem Wasser, Alkohol und Aether sind dieselben leicht löslich. Sie schmelzen bei 125°. Die Analyse ergab die Formel $C_{13}H_{12}N_2O$.

Gegen die vorstehend mitgetheilte Untersuchung Fittica's und zwar theilweise gegen später verlassene Annahmen Desselben sind von verschiedenen Seiten Bedenken und Einwände erhoben worden. Wir besprechen dieselben in chronologischer Reihenfolge. E. Erlenmeyer (1) berichtete über eine angefangene Arbeit von E. Widnmann. Derselbe versuchte, das rohe Nitrirungsproduct der Benzoësäure durch Decken mit kaltem Wasser in seine Gemengtheile zu trennen. Die Methode erwies sich als unzulänglich für die Gewinnung reiner Orthonitrobenzoësäure, dagegen bestand der krystallinische Rückstand nach dem Abschlämmen eines feinen Pulvers aus *Metanitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser 139° uncorr.). Die Oxydation der Orthonitrozimmtsäure (2) gab eine sehr wenig befriedigende Ausbeute an

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 892. — (2) Beilstein und Kuhlberg, Jahresber. f. 1872, 561 (hier als Metaverbindung bezeichnet).

Orthonitrobenzoësäure, die *Oxydation* von *Orthonitrotoluol* nach der Methode von Weith (1) dagegen eine befriedigende, wiewohl sie sehr langsam verlief. Die so erhaltene Orthosäure schmolz bei 143° uncorr. In Bezug auf die Angaben Fittica's bemerkt Erlenmeyer, dafs beim Nitriren der Benzoësäure aufser Meta- und Ortho- vielleicht auch Paranitrobenzoësäure entstehe und dafs möglicherweise die verschiedenen Nitrobenzoësäuren unter einander Combinationen bilden. P. Griefs (2) bestätigte die Vermuthung Erlenmeyer's über die Bildung von *Paranitrobenzoësäure*. Die so erhaltene (3) Säure krystallisirte, wie die aus Paranitrotoluol dargestellte, in länglich-vierseitigen Blättchen, oder auch in kurzen sechsseitigen kleinen Prismen und schmolz bei 233°; ihr *Baryumsalz* entsprach der Formel $(C_6H_4NO_2CO_2)_2Ba + 5H_2O$. Die daraus dargestellte Amidosäure schmolz bei 184°. Aus Krystallisationsversuchen mit metanitrobenzoës. Baryum schliefst Griefs, dafs die *Metanitrobenzoësäure* vom Schmelzp. 141° eine *einheitliche* Substanz sei (4). Auch A. Ladenburg (5) kam gleichzeitig mit Griefs zu dem Resultat, dafs sich die Säure vom Schmelzp. 141·5° nicht in zwei andere Säuren zerlegen lasse. Er fand ebenfalls unter den Nitrirungsproducten der Benzoësäure *Paranitrobenzoësäure* auf und beschrieb ihre Abscheidung. Eine Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 178° existirt nach Ihm nicht. H. Salkowski (6) ist es gleichfalls gelungen, aus demselben Rohproducte Paranitrobenzoësäure zu isoliren, und zwar in Form einer, wie es scheint, *molekularen Verbindung mit Benzoësäure* vom Schmelzpunkt 180°. Er hält es daher für möglich, dafs Fittica's Säure vom Schmelzpunkt 178° ein ähnliches Gemenge sei. Die erwähnte Verbindung lieferte beim Sättigen mit Baryt ein wohlcharakterisirtes wasserfreies *Barytsalz* von der Formel $C_6H_5 . CO_2 . Ba . CO_2$.

(1) Jahresber. f. 1874, 648. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 526. — (3) Bezüglich ihrer Abscheidung verweisen wir auf die Abhandlung. — (4) Fittica hatte früher angegeben, dafs dieselbe sich in Seine Säuren vom Schmelzpunkt 127° und 178° zerlegen lasse. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 535. — (6) Daselbst, 686.

$C_6H_4(NO_2)$ (1). Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 192°, nach andauerndem Kochen mit Wasser bei 235°. Betreffs der Metanitrobenzoësäure erinnert Salkowski daran, wie schwer es gerade bei dieser sei, durch bloſses Umkrystallisiren auf den richtigen Schmelzpunkt zu kommen; dieſs sei Ihm bei einer Darstellung erst durch 10maliges Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser geglückt (2). Er hebt ferner hervor, daſs Er durch Reduction der Säure des schwer löslichen Barytsalzes, welche nach Fittica eine Amidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 154 bis 156° liefern soll, über 50 Proc. der theoretischen Ausbeute an gewöhnlicher Amidobenzoësäure gewonnen habe. A. Ladenburg (3) theilte endlich noch Versuche mit, aus welchen Er schlieſst, daſs bei der Nitrirung von Benzoësäure sowohl nach Ernst (4) wie nach Gerland (5) nur die drei bekannten Nitrobenzoësäuren entstehen.

H. Hassenpflug (6) unterwarf *Nitrobenzol* der Einwirkung von *Schwefelsäure und Braunstein*, um zu ermitteln, ob hierbei eine Nitrobenzoësäure entstehe, ähnlich wie Carius (7) auf gleiche Art aus Benzol Benzoësäure erhalten hatte. In der That wurde unter den Producten der Reaction *Paranitrobenzoësäure* aufgefunden. Als das beste Verhältniſs erwies sich je 30 g Nitrobenzol (8), 150 g Braunstein, 800 g Schwefelsäure und 160 g Wasser. Man vertheilt zuerst den Braunstein sehr fein in der Schwefelsäure, fügt dann das Nitrobenzol hinzu und er-

(1) Später bestätigt (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 24). — (2) Fittica (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 743) bemerkt hierzu, daſs durch die lang dauernde Einwirkung der höheren Temperatur vielleicht die niedriger schmelzende Säure in die höher schmelzende übergeführt werde. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 853. — (4) Jahresber. f. 1860, 299. — (5) Jahresber. f. 1854, 414. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 712; Inauguraldissertation, Marburg 1876. — (7) Jahresber. f. 1868, 546. — (8) Dasselbe war durch Nitriren von Benzol erhalten, das aus käuflichem durch einmaliges Krystallisiren, Abpressen und Destilliren dargestellt war; das zwischen 80 und 82° Uebergehende wurde verwendet. Das Nitrobenzol siedete bei 208°; der bei 206 bis 210° übergehende Theil wurde zu den Versuchen benutzt. Diese Angaben bieten keine genügende Garantie für die völlige Reinheit des Materials. *S.*

wärmt die Mischung 5 Tage lang im Wasserbade oder 8 bis 10 Stunden auf 93 bis 97°. Das Ende der Reaction wird dadurch angezeigt, dafs der Braunstein hellgelb wird (?). Sie ist von einer schwachen Gasentwickelung begleitet; Kohlensäure konnte nachgewiesen werden, Kohlenoxyd nicht. Die Ausbeute an Paranitronitrobenzoësäure betrug auf die obige Mischung 0·5 ungereinigter Säure. Ihre Identität wurde nachgewiesen durch Analyse, Schmelzpunkt (235°) und Untersuchung des Kalium-, Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Cadmiumsalzes sowie des Aethyläthers, endlich durch Ueberführung in Paramidobenzoësäure. Das noch nicht beschriebene *paranitrobenzoës. Cadmium* $[C_6H_4(NO_2)CO_2]_2Cd + 5 H_2O$ krystallisirt beim raschen Abkühlen der Lösung in gelben, fast undurchsichtigen Nadeln, bei langsamem Erkalten in langen, hellgelben, durchsichtigen, monoklinen Prismen. Es verwittert an der Luft und noch schneller über Schwefelsäure. Das *paranitrobenzoës. Baryum* (1) bildet Krystalle des rhombischen Systems, welche theilweise $\infty\breve{P} . \infty\breve{P}\infty . \breve{P}\infty$ in schönster Symmetrie und Ausbildung zeigen. Stets treten die Domen- und Prismenflächen sehr zurück gegen die Pinakoïdflächen. Für das *Calciumsalz* bestätigte Hassenpflug den Wassergehalt von 8 Mol. Das *Kupfersalz* wurde nicht völlig rein erhalten. Die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene *Paramidobenzoësäure* bildet ebenso wie die Metanitrobenzoësäure eine *Doppelverbindung mit Zinnchlorür* von der wahrscheinlichen Formel $[C_6H_4(NH_2)CO_2H , HCl]_2 + SnCl_2$. — Als Nebenproducte der Reaction wurden *Pikrinsäure* und mit geringerer Sicherheit *Ameisensäure* beobachtet. — Durch Erwärmen einer Auflösung von Benzol in Schwefelsäure mit Wasser, Braunstein und Oxalsäure erhielt Hassenpflug Benzoësäure; bei Ersetzung des Benzols durch Nitrobenzolsulfosäure (aus Benzolsulfosäure) eine bei 140° schmelzende Nitrobenzoësäure. *Dinitrobenzol* wird von der obigen Oxydationsmischung nicht angegriffen, von Chromsäure in essigs. Lösung fast völlig verbrannt.

(1) Hassenpflug hält dieses Salz nächst denen der Alkalien für das löslichste; diefs ist unrichtig. *S.*

A. Rautert (1) reinigt rohe *Salicylsäure*, indem Er sie mittelst Wasserdampf von 170° destillirt. Die Salicylsäure befindet sich dabei in einem kupfernen Apparat mit doppelten Wandungen, zwischen denen sich auf 170° erhitztes Paraffin befindet. Die erhaltene schneeweiſse Säure enthält nur noch Spuren von Phenol, von denen sie durch Umkrystallisiren aus Wasser befreit wird. Durch hochgespannten Dampf wird Salicylsäure fast gar nicht verflüchtigt.

J. C. Thresh (2) beobachtete, daſs die rothe (?) Farbe käuflicher *Salicylsäure* leicht dadurch entfernt werden kann, daſs man sie in dem vierfachen Gewicht Glycerin unter Erwärmen auflöst und durch einen Ueberschuſs von kaltem Wasser wieder ausfällt. Der Herausgeber des Pharm. J. Trans. bemerkt hierzu, daſs nach einer Notiz der „Pharmaceutischen Zeitung" die Lösung von 1 Th. Salicylsäure in 50 Th. Glycerin beim Abkühlen klar bleibt und auch beim Verdünnen mit Wasser nichts ausscheidet.

Nach H. Bose (3) löst Wasser, welches 8 Proc. Borax enthält, 10 Proc. *Salicylsäure* auf. Zur Herstellung dieser Lösung (welche auf das 2 bis 4 fache verdünnt in der Wundbehandlung Anwendung findet) löst man erst den Borax in dem siedenden Wasser und trägt dann die Salicylsäure ein. Daſs diese Lösung nur einen Theil der Salicylsäure als (antiseptisch unwirksames) Natronsalz enthalten kann, folgert Bose aus Nachstehendem. Fügt man zu einer Lösung von 6·9 Th. Salicylsäure in 100 Th. kochenden Wassers 2·89 Th. Natriumdicarbonat, so scheidet die Lösung beim Abkühlen massenhaft Salicylsäure aus; setzt man aber vorher noch 3·58 Th. Borsäure hinzu, so bleibt sie klar.

T. Toussaint (4) fand zur Auflösung der *Salicylsäure* phosphors. Ammoniak noch wirksamer, als das von Squibb (5)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 587; Dingl. pol. J. **216**, 190; Monit. scientif. [3] **5**, 959; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 182. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 43. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 106 aus Berliner klin. Wochenschr. Nr. 28. — (4) Am. Chemist **6**, 11; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 268. — (5) Diese

empfohlene phosphors. Natron. Zwölf Theile Salicylsäure erfordern nur eilf Th. des ersteren. — 30 Gran Salicylsäure lösen sich bei 180° F. in einer Unze Glycerin von 30° B., beim Abkühlen auf 70° F. scheidet sich der gröfste Theil wieder aus; Zusatz von 10 Gran Ammoniumphosphat ändert hieran nichts. Dagegen lösen sich 10 Gran Salicylsäure und 10 Gran des Phosphats in 2 Drachmen Glycerin und 2 Drachmen Wasser, oder 15 Gran Salicylsäure und 15 Gran Phosphat in 4 Drachmen Glycerin und 2 Drachmen Wasser zu klaren Flüssigkeiten.

E. R. Squibb (1) publicirte einen kurzen Abrifs der Geschichte, Darstellung und Anwendung der *Salicylsäure*. Neues enthält derselbe nicht.

H. Endemann (2) gab eine mit Auszügen versehene Uebersicht über die *Salicylsäure*-Literatur von 1874 und 1875 und einen Theil der älteren und theilte im Anschlufs hieran eigene Versuche über die desinficirenden Eigenschaften dieser Säure mit.

H. Hübner (3) machte ausführlichere Mittheilung über *isomere Nitrosalicylsäuren* (während früher (4) angegeben wurde, dafs beim Nitriren der Salicylsäure drei Nitrosäuren entstehen, ist hier nur von zweien die Rede, ohne dafs jedoch dieser Abweichung Erwähnung geschieht). Hübner nennt dieselben *Ortho-* und *Paranitrosalicylsäure*, wohl deshalb, weil sie nach Versuchen von L. B. Hall beim Erhitzen resp. Orthonitrophenol (Schmelzp. 45°) und Paranitrophenol (Schmelzp. 114°) liefern. Man trennt sie nach der durch Zusatz von viel Wasser zu der essigs. Lösung, in welcher nitrirt wurde, bewirkten Fällung durch Umkrystallisiren, wobei sich die schwer lösliche Parasäure absondert. Gelingt diefs nach der zweiten Krystallisation nicht, so führt man

Bemerkung bezieht sich wahrscheinlich auf eine in der unten angeführten Abhandlung von Squibb sich findende Angabe, dafs 3 Th. Natriumphosphat 1 Th. Salicylsäure in 50 Th. Wasser löslich machen, welche aber gar nicht von Squibb herzurühren scheint. — (1) Chem. News 32, 46. — (2) Am. Chemist 6, 46, 121, 161. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1215. — (4) L. B. Hall, Jahresber. f. 1874, 640.

den am schwersten löslichen Theil der Nitrosäuren durch Kochen mit verdünnter Barytlösung in das gelbe, sehr schwer lösliche Baryumsalz der Parasäure über. Die wässerigen Lösungen werden mit Baryumcarbonat in geringem Ueberschuſs kochend gesättigt; beim Erkalten scheidet sich wesentlich nur orthonitrosalicyls. Baryum aus.

Die *Orthonitrosalicylsäure* wurde von L. B. Hall (1) eingehender studirt. Die bei 125° schmelzenden Nadeln enthalten 1 Mol. Wasser. Wasserfrei schmilzt die Säure bei 144 bis 145°. Auch mit Eisessig scheint sich die Säure zu verbinden. Der *saure Aethyläther* $C_6H_3(NO_2)(OH)CO . OC_2H_5$ wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit Aethyljodid dargestellt. Er scheidet sich aus der alkoholischen Lösung zuerst als ein Oel aus, welches später in hellgelbe, bei 44° schmelzende Prismen übergeht. Der Aether bildet leicht Salze. Das Silbersalz giebt mit Aethyljodid den *neutralen Aethyläther* $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CO.OC_2H_5$, ein angenehm riechendes, in Alkohol wenig lösliches Oel. Erhitzt man dasselbe mit alkoholischem Ammoniak, so wird *Nitroamidobenzoësäureamid* $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CO . NH_2$ erhalten. Dasselbe bildet gelbe glänzende Blättchen, welche bei 109° schmelzen und sich in heiſsem Alkohol leicht lösen. Beim Kochen mit Aetzbaryt geht es in *orthonitroamidobenzoës. Baryum* $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)COO]_2Ba + 2 H_2O$ über, welche schön purpurrothe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln darstellt. Die freie *Orthonitroamidobenzoësäure* krystallisirt in gelben, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 205°. — Durch Behandlung der Orthonitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man die *salzs. Orthoamidosalicylsäure* $C_6H_3(NH_2)(OH)COOH, HCl + H_2O$ in zersetzlichen, in Wasser löslichen Nadeln. Beim Erhitzen dieses Salzes mit Benzoylchlorid entstehen schöne, farblose, bei 189° schmelzende Nadeln.

H. Wattenberg (1) hat die *Paranitrosalicylsäure* vom Schmelzpunkt 228° genauer untersucht. Sie bildet, aus Wasser

(1) H. Hübner, a. a. O.

abgeschieden, sehr lange dünne farblose Nadeln. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen dieselbe blutrothe Färbung wie die Orthosäure. *Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)(OH)COOK$; warzenförmige röthlichgelbe Krusten, in heißem und kaltem Wasser leicht löslich. *Ammoniumsalz* $C_6H_3(NO_2)(OH)CO . ONH_4$; kleine farblose, leicht lösliche Nadeln. *Neutrales Magnesiumsalz* $C_6H_3(NO_2)(O . COOMg) + 4 H_2O$; citrongelbe Krystallwarzen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. *Barytsalz* $[C_6H_3(NO_2)(OH)COO]_2Ba + 6 H_2O$; kleine derbe gelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln, in kaltem Wasser sehr leicht löslich. *Strontiumsalz* $[C_6H_3(NO_2)(OH)COO]_2Sr + 5^1/_2 H_2O$; gruppenweise vereinigte atlasglänzende Nadeln, die bei 100 bis 110° in ihrem Krystallwasser schmelzen. In kaltem Wasser ziemlich, in heißem leicht löslich. *Calciumsalz* $[C_6H_3(NO_2)(OH)COO]_2Ca + 6 H_2O$; schmilzt bei 98 bis 100° und gleicht im Uebrigen dem vorhergehenden Salze. *Zinksalz* $[C_6H_3(NO_2)(OH)COO]_2Zn + 5 H_2O$; breite kurze gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind. *Silbersalz* $C_6H_3(NO_2)(OH)COOAg$; krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen zarten verästelten Nädelchen von röthlichgelber Farbe. Durch Erhitzen mit überschüssigem Aethyljodid auf 100° liefert es den *sauren Aethyläther* $C_6H_3(NO_2)(OH)CO . OC_2H_5$, welcher in oft zolllangen etwas gelblichen Nadeln krystallisirt, in Aether und Alkohol leicht löslich ist. und bei 92 bis 93° schmilzt. Das *Natriumsalz* desselben $C_6H_3(NO_2)(ONa)CO . OC_2H_5$ krystallisirt in sammetartigen, gelben, kugelig gehäuften Nadeln und ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich. Durch Erhitzen des entsprechenden (farblosen) Silbersalzes mit Aethyljodid auf 125° erhält man den *neutralen Aethyläther* $C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)CO.OC_2H_5$ in fast farblosen kleinen Nädelchen vom Schmelzp. 98 bis 99°, die sich in heißem Wasser sowie in Alkohol sehr leicht lösen. Er liefert, mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak 8 Stunden lang auf 160° erhitzt, das *Paranitroamidobenzoësäureamid* $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CO . NH_2$. Dasselbe krystallisirt in kleinen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°, ist in heißem und kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol leicht und mit stark gelber

Farbe löslich. Beim Kochen mit Barythydrat entsteht das *Barymsalz der Paranitroamidobenzoësäure* $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)COO]_2Ba + 4^1/_2 H_2O$, kleine dicke gelbe Nadeln, in heifsem Wasser leicht, in kaltem viel weniger löslich. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in feinen, oft büschelförmig vereinigten, lebhaft gelben Nadeln. In kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist sie ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 270°. — *Paramidosalicylsäure* wurde durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Eisessig erhalten. Das *salzs. Salz* derselben $C_6H_3(NH_2)(OH)COOH, HCl$ krystallisirt in kleinen derben, etwas gebräunten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heifsem leicht löslich sind. Beim Kochen seiner salzs. Lösung mit Salpetersäure entstanden goldgelbe flimmernde Schüppchen (Chloranil ?). Das *schwefels. Salz* $[C_6H_3(NH_2)(OH)COOH]_2H_2SO_4$ bildet derbe bräunliche Prismen, in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heifsem ziemlich leicht löslich. *Acetylirte Paramidosalicylsäure* $C_6H_3(NH . COCH_3)(OH)COOH + ^1/_2 H_2O$ bildet sich als Nebenproduct beim Amidiren der Paranitrosalicylsäure und wird erhalten, indem man das Filtrat vom Schwefelzinn starker Winterkälte aussetzt. Sie stellt farblose, derbe, ziemlich luftbeständige Nadeln vom Schmelzp. 218° dar, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. *Magnesiumsalz* $[C_6H_3(NH . COCH_3)(OH)COO]_2Mg + 8 H_2O$; leicht lösliche Krystallkrusten, leicht etwas violett gefärbt. *Barymsalz* $[C_6H_3(NH . COCH_3)(OH)COO]_2Ba + 4 H_2O$. Kleine, röthliche, zu Rosetten vereinigte Nädelchen, welche in kaltem Wasser leicht, in heifsem sehr leicht löslich sind. *Calciumsalz* $[C_6H_3(NH . COCH_3)(OH)COO]_2Ca + 5^1/_2 H_2O$; vereinigte zarte farblose Nädelchen, in kaltem Wasser nicht leicht, in heifsem leicht löslich. *Zinksalz* $[C_6H_3(NH . COCH_3)(OH)COO]_2Zn + 10 H_2O$; farblose verfilzte zarte Nädelchen, in kaltem und heifsem Wasser ziemlich leicht löslich.

P. v. Rakowski und W. Leppert (1) untersuchten das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 788 u. 976.

Verhalten der aus Bromsalicylsäure (welche bei der Destillation mit Kalk Parabromphenol liefert (1)) dargestellten *Oxysalicylsäure* beim Erhitzen. Zum Verschmelzen der Bromsalicylsäure ist Natronhydrat dem Kalihydrat vorzuziehen. Die so erhaltene Oxysalicylsäure schmilzt bei 196 bis 197°. Erhitzt man sie im Schwefelsäurebade auf 215°, so sublimirt reines *Hydrochinon*, destillirt man sie über freiem Feuer aus einer Retorte, so ist dem Hydrochinon Brenzcatechin beigemengt, jedoch in untergeordneter Menge. Man kann die Säure daher als Hydrochinoncarbonsäure bezeichnen. Aus *Jodsalicylsäure* wurde auf dieselbe Art eine Säure von gleichem Schmelzpunkt (2) und gleichem Verhalten beim Erhitzen, jedoch wie es schien etwas anderen Löslichkeitsverhältnissen erhalten. — Wird Hydrochinoncarbonsäure in wässeriger Lösung mit schwachen Oxydationsmitteln behandelt, so läſst sich mit Aether eine krystallisirbare Säure ausziehen, welche durch Reductionsmittel augenblicklich entfärbt wird (Chinoncarbonsäure?). Rakowski und Leppert bestätigten ferner die Angabe Lautemann's (3), daſs die *Carbohydrochinonsäure* von Hesse beim Erhitzen nicht Hydrochinon, sondern Brenzcatechin liefert.

J. Stenhouse (4) hat Seine (5) Beobachtungen über die Einwirkung von *Brom* auf *Protocatechusäure, Gallussäure* und *Tannin* genauer mitgetheilt. Wir berichten hier nur über die *Darstellung* der *Protocatechusäure.* Am meisten eignet sich hierzu das ostindische Kino. Ein Theil desselben wird als feines Pulver (am besten durch ein Sieb) allmählich und unter beständigem Umrühren in 3 Th. bei schwacher Hitze flüssig gehaltenen Natronhydrats eingetragen. Die Schmelze wird, sobald sie hell orangebraun geworden, auf eine Eisenplatte ausgegossen, nach dem Abkühlen in 20 Th. heiſsem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Nach 24 stündigem Stehen

(1) Hübner und Brenken, Jahresber. f. 1873, 409. — (2) Diese Angabe befindet sich mehr in Uebereinstimmung mit Lautemann, als mit Demole (Jahresber. f. 1874, 641). — (3) Jahresber. f. 1861, 398. — (4) Chem. Soc. J. [2] **13**, 7; Ann. Chem. **177**, 186. — (5) Jahresber. f. 1874, 644, 645.

der Lösung ist viel schwefels. Natron auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Abdestilliren einen syrupartigen Rückstand, in dem sich beim Stehen Krystalle von Protocatechusäure bilden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser und Zusatz von frisch gefälltem Schwefelblei werden dieselben ziemlich rein erhalten. Eine noch reinere Säure erhält man durch Schmelzen des *Kinoroths*, welches sich bei einstündigem Kochen von Kino mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausscheidet, mit 4 Th. Natronhydrat. An Stelle desselben kann man auch das *Lärchenroth* anwenden, das auf gleiche Art aus Lärchenrindenextract erhalten wird, weniger zweckmäfsig dieses Extract selbst. — Beim Erhitzen mit Brom auf 100° zerfällt die Protocatechusäure ähnlich wie die Gallussäure in *Tetrabrombrenzcatechin* (1) und *Kohlensäure* : $C_7H_6O_4 + 4 Br_2 = C_6H_2Br_4O_2 + CO_2 + 4 HBr$.

J. Schreder (2) hat die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dafs bei der Behandlung verschiedener aromatischer Substanzen mit chlors. Kali und Salzsäure aufser gechlorten Chinonen Säuren entstehen, welche der Fettreihe angehören. Bei der am genauesten untersuchten Substanz, der *Gallussäure*, fehlen die ersteren sogar ganz. Nach älteren Beobachtungen von Proust und Wackenroder (3) wird die Gallussäure durch Chlor völlig zerstört, nach Städeler (4) liefert sie mit chlors. Kali und Salzsäure Pentachloraceton. Löst man 1 Th. Gallussäure (zweckmäfsig nicht mehr als 100 g auf einmal) und 3 Th. chlors. Kali in 70 Th. Wasser von 90° und trägt allmählich 14 Th. käufliche Salzsäure ein, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkelrothbraun und gleich darauf tritt eine stürmische, schnell verlaufende Reaction ein, in Folge deren sich die Flüssigkeit unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure bis zum Lichtweingelben entfärbt. Chlor und gechlorte Chinone treten

(1) Jahresber. f. 1874, 468. — (2) Ann. Chem. 177, 282. — (3) Gmelin, 5, 814. — (4) Jahresber. f. 1859, 348.

hierbei nicht auf. Der schwach nach chloriger Säure riechenden Flüssigkeit entzieht Aether mindestens 60 Proc. eines Zersetzungsproductes, welches beim Abdestilliren des Aethers als bräunlichgelber Syrup zurückbleibt. Derselbe nimmt nach einiger Zeit durch Bildung nadelförmiger Krystalle eine salbenartige Consistenz an. Die Trennung der Krystalle von der dicken Mutterlauge durch Absaugen und Pressen gelingt schwierig und nur bei grofsen Quantitäten. Die abgeprefste Krystallmasse kann durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser unter Anwendung von Kohle leicht in völlig farblosen langen flachen Nadeln erhalten werden (5 Proc. der Gallussäure). Dieselben stellen eine stark chlorhaltige Säure dar, welche nach Zusammensetzung und Verhalten als *Isotrichlorglycerinsäure* $C_3H_3Cl_3O_4$ aufzufassen ist. Sie reagiren und schmecken sehr stark sauer, lösen sich mit gröfster Leichtigkeit in Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen, schmelzen bei 100 bis 102°, sind sublimirbar, schon im Vacuum etwas flüchtig und auch ohne viel Verlust destillirbar. Ihre Lösung reducirt Silber- und Kupfersalze. Die Isotrichlorglycerinsäure zerlegt die Carbonate mit Leichtigkeit, doch konnten nur das *Baryumsalz* $(C_3H_2Cl_3O_4)_2Ba$ und das *Calciumsalz* $(C_3H_2Cl_3O_4)_2Ca$ durch genaues Sättigen der heifsen Lösung mit den aufgeschlemmten Carbonaten und Eindampfen der Lösung im Vacuum krystallisirt (in büschelförmig gruppirten Nadeln) erhalten werden. Von ätzenden Alkalien oder Ammoniak wird sie in *Chloroform* und *Oxalsäurse* zeretzt und zwar genau entsprechend der Gleichung



$$C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4.$$

Durch anhaltendes Kochen mit Zinn und Salzsäure geht sie in gewöhnliche (Aethyliden-)Milchsäure über :



$$C_3H_3Cl_3O_4 + 4\,H_2 = C_3H_6O_3 + H_2O + 3\,HCl$$

Dieses Verhalten macht für die Isotrichlorglycerinsäure die aufgelöste Formel CCl_3-$C(OH)_2$-COOH wahrscheinlich. — Aus den syrupösen Mutterlaugen der Isotrichlorglycerinsäure kann durch zur vollständigen Entchlorung (und damit Entfärbung) unzureichende Behandlung mit Zinn und Salzsäure eine neue chlorhaf-

tige Säure von der Formel $C_5H_4Cl_2O_4$ erhalten werden. Ihre Bildung könnte aus der Isotrichlorglycerinsäure nach der Gleichung



$$2\,C_3H_3Cl_3O_4 + 3\,H_2 = C_5H_4Cl_2O_4 + CO_2 + 4\,HCl + 2\,H_2O$$

stattfinden. Man entzieht sie der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Flüssigkeit mittelst Aether; beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein syrupöser Rückstand, der nach einigen Tagen krystallisirt. Durch Umkrystallisiren erhält man die neue Säure in meist schön ausgebildeten, zu Drusen und Krusten vereinigten Krystallen, welche nach Messungen von Ditscheiner (1) dem rhombischen System angehören. Beobachtete Combination: $0P \,.\, \infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty$. Axenverhältniſs a : b = 1 : 0·8794. Spaltbar parallel $\infty \bar{P} \infty$. Dieselben sind wasserfrei. Die Säure schmeckt und reagirt stark und rein sauer, löst sich ziemlich leicht schon in kaltem Wasser und zerfließt in Alkohol und Aether. Sie reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Durch vorsichtiges Sättigen mit kohlens. Baryt und Verdunsten im Vacuum erhält man das *saure Baryumsalz* $(C_5H_3Cl_2O_4)_2Ba + 1^1/_2\,H_2O$ in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren und nicht weit darüber sich zersetzen. Das auf entsprechende Art dargestellte *saure Calciumsalz* $(C_5H_3Cl_2O_4)_2Ca$ bildet mikroskopische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung der Säure so lange concentrirtes Barytwasser, bis die saure Reaction verschwunden ist, so erhält man glänzende Blättchen des *neutralen Baryumsalzes* $C_5H_2Cl_2O_4Ba + H_2O$. Bei 120° getrocknet ist dasselbe wasserfrei. Diese Säure ist wohl als ein Chlorderivat einer der 4 isomeren Säuren $C_5H_6O_4$ (Ita-, Citra-, Mesa- und Paraconsäure) aufzufassen; hierfür spricht, daſs sie beim Behandeln mit Natriumamalgam in *Brenzweinsäure* übergeht, welche mit der gewöhn-

(1) Gemessene Winkel $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 41°20'$, $\infty P : \infty P = 82°51'$ und $= 97°10'$, $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 48°30'$.

lichen identisch ist (Schmelzpunkt 103 bis 104°). — Die Flüssigkeit, welche an Aether die eben beschriebene chlorhaltige Säure abgegeben hatte, enthält noch eine zweite chlorfreie Säure $C_6H_8O_6$, welche in ihrem Verhalten mit der *Tricarballylsäure* übereinstimmte. — *Salicylsäure* in derselben Weise und nach denselben Mengenverhältnissen wie die Gallussäure mit chlors. Kali und Salzsäure behandelt gab neben verschiedenen *gechlorten Chinonen* eine Säure von der Formel einer *Dichlorsalicylsäure* und ziemlich viel *Isotrichlorglycerinsäure*. Die Dichlorsalicylsäure bildete haarfeine, blendend weiſse Nadeln; sie giebt noch die violette Eisenreaction der Salicylsäure und läſst sich durch Natriumamalgam in diese überführen. — Auch aus *Phenol* bildet sich auf gleiche Art eine erhebliche Menge von *Isotrichlorglycerinsäure*, welche aus der Flüssigkeit, aus welcher sich die Hauptmasse des Chloranils abgeschieden hat, mit Aether extrahirt werden kann. Wie Schreder meint, steht die Bildung von Isotrichlorglycerinsäure im Zusammenhange mit dem umgekehrten Uebergange von Glycerin in Phenol (1).

A. Oppenheim und S. Pfaff (2) haben den Schmelzpunkt der *Anissäure* von Säure mehrerer Bezugsquellen, die aber in jedem Fall aus Anisöl erhalten war, aufs Neue genau bestimmt und im Mittel aus 11 Werthen, deren höchster 185·25°, deren niedrigster 183·2° war, zu 184·2° (corr.) gefunden.

F. Tiemann (3) machte Mittheilung über die *Vanillinsäure*, welche zum Vanillin (4) in der Beziehung einer Säure zu ihrem Aldehyd steht. Aus dem Vanillin erhält man jedoch die Vanillinsäure durch die verschiedensten Oxydationsmittel in nur sehr geringer Menge, am leichtesten noch durch Einwirkung der Luft auf fein vertheiltes feuchtes Vanillin. Leichter kann man sie aus dem Coniferin darstellen, indem man eine warme Lösung desselben (1 g in 30 bis 40 g Wasser) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat (2 bis 3 g in 60 bis 90 g Wasser) ver-

(1) Linnemann und v. Zotta, Jahresber. f. 1871, 400. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 890 u. 976. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 509 u. 1123; Monit. scientif. [3] 5, 556. — (4) Jahresber. f. 1874, 519.

setzt, vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt resp. colirt, mit Schwefelsäure ansäuert und nach kurzem Erwärmen auf 60 bis 75° mit Aether ausschüttelt. Die *Vanillinsäure* $C_8H_8O_4$ krystallisirt aus Aether als blätterige Masse von rein weifser Farbe. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, schwer in kaltem und leichter in heifsem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in durchscheinenden weifsen Nadeln anschiefst. Sie riecht, besonders beim Erwärmen, nach Vanille; sie schmilzt bei 211 bis 212° (uncorr.) und sublimirt unzersetzt. Mit Eisenchlorid giebt Vanillinsäure keine Reaction. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 160° zerfällt sie in Protocatechusäure und Methylchlorid; die erstere entsteht auch beim Schmelzen mit Kalihydrat. Digerirt man Vanillinsäure mit 2 Mol. CH_3J und 2 Mol. KOH mehrere Stunden bei 140° und verseift den entstandenen Aether, so erhält man bei 174° (uncorr.) schmelzende *Dimethylprotocatechusäure* (1).

Die Vanillinsäure ist somit als *Monomethylprotocatechusäure* $C_6H_3(OH)(OCH_3)COOH)$ aufzufassen. F. Tiemann und C. Reimer versuchten daher, sie durch partielle Methylirung der Protocatechusäure synthetisch darzustellen, gelangten aber hierbei zu einer isomeren Säure. Letztere entsteht dagegen *neben* Vanillinsäure, wenn man Dimethylprotocatechusäure mehrere Stunden bei 140 bis 150° mit stark verdünnter Salzsäure digerirt; beide können durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in heifsem Wasser getrennt werden. — Vanillins. Calcium liefert bei der Destillation mit Calciumhydrat reines *Guajacol*, bei der Destillation mit ameisens. Calcium geringe Mengen (2 Proc.) von *Vanillin*.

In gleicher Weise wie aus Coniferin und Zuckervanillinsäure (2) haben F. Tiemann und Nagajosi Nagai (3) auch aus Vanillinsäure ein Acetylderivat dargestellt. Die *Acetovanillinsäure* $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OC_2H_3O\\COOH\end{cases}$ ist selbst in heifsem Wasser nur

(1) Kölle, Jahresber. f. 1871, 620; Gräbe und Borgmann, daselbst, 622. — (2) Dieser Bericht, Glycoside. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1142.

wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird aus verdünntem Alkohol am besten krystallisirt erhalten. Sie bildet feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 142° (uncorr.). Durch Kochen mit Kalilauge wird sie zu vanillins. und essigs. Kali zersetzt.

F. Fittica (1) fand bei einer genaueren Vergleichung der *β- und γ-Nitrotoluylsäure* (2) die Verschiedenheit beider Säuren bestätigt. Die Salze beider besitzen allerdings grofse Aehnlichkeit; so sind die Niederschläge mit Blei- und Quecksilbersalzen weifs und unlöslich in Alkohol, der Silberniederschlag verhält sich ähnlich. Dagegen bleibt die alkoholische Lösung der β-Säure mit Platinlösung klar, während in der der γ-Säure nach einiger Zeit ein krystallinischer gelber Niederschlag entsteht. Von Zinn oder Zink und Salzsäure werden beide Säuren kaum angegriffen. Dagegen entstehen durch Natriumamalgam zwei verschiedene (β- und γ-) *Azotoluylsäuren* (3). Merkwürdigerweise liefert α-Nitrotoluylsäure (Schmelzp. 189°) mit Natriumamalgam ebenfalls β-Azotoluylsäure. Bezüglich der theoretischen Erklärung dieser Thatsache, sowie der Existenz dreier Nitrotoluylsäuren, die sich sämmtlich vom Para-Cymol herleiten, verweisen wir auf das Original (4).

Wird nach A. Brückner (5) *Paratoluylsäure* (aus Camphercymol) mit einem Gemisch gleicher Vol. Salpetersäure und Schwefelsäure einige Zeit gekocht oder mehrere Stunden gelinde erwärmt, so bildet sich nur *Dinitroparatoluylsäure*. Beim Verdünnen des Productes mit Wasser bleibt der gröfsere Theil in Lösung und ist durch Ausschütteln mit Aether zu gewinnen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, aus welchem sie in hell-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1357 u. 1529 (Corresp.); „Ueber einige besondere Benzolderivate", Marburg 1876, S. 24. — (2) Jahresber. f. 1873, 864. — (3) Siehe diesen Bericht, Azosäuren. — (4) Einige der dort gegebenen schematischen Formeln enthalten übrigens H_2 mehr als die empirischen. S. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1678.

gelben Blättern, oder bei sehr langsamem Erkalten auch in feinen Nadeln krystallisirt. Sie sublimirt in haarfeinen Spiefsen und schmilzt bei 157 bis 158°, unter Wasser aber schon unter 100°. Ihre Formel ist $C_6H_2(NO_2)_2CH_3COOH$. Die Salze sind explosiv. Sie zeigen mit Ausnahme des Silbersalzes eine röthliche Färbung, welche vom Krystallwasser herzurühren scheint, da sie beim Erhitzen für sich oder in Lösung verschwindet. Das *Barytumsalz* $[C_6H_2(NO_2)_2CH_3CO_2]_2Ba + 2 H_2O$ krystallisirt in feinen Nadeln, die sich leicht in siedendem, ziemlich leicht in kaltem Wasser lösen. Das *Calciumsalz* $[C_6H_2(NO_2)_2CH_3CO_2]Ca + 2 H_2O$ bildet dicke Prismen und ist von allen Salzen am intensivsten roth gefärbt. Das *Silbersalz* $C_6H_2(NO_2)_2CH_3COOAg$ ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus kochendem krystallisirt es in weifsen, aus sehr kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten, die sich am Lichte langsam zersetzen. Das *Kaliumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2CH_3COOK + 2 H_2O$ krystallisirt in aus Nadeln zusammengesetzten Drusen. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Die Mutterlauge vom Umkrystallisiren der mit Aether extrahirten Säure schied Krystalle von Oxalsäure ab; eine isomere Säure wurde nicht beobachtet.

F. Fittica (1) machte Mittheilung über eine neue *Oxytoluylsäure* $C_8H_8O_3$. Dieselbe entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine salpeters. Lösung von α-Amidotoluylsäure (2) und Kochen des sich bildenden weifsen Niederschlages mit Wasser. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich in kleinen, weifsen, sternförmig vereinigten Nadeln ab, welche bei 183 bis 184° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie giebt mit Eisenchlorid *keine* violette Färbung, ebenso wie die Oxytoluylsäure von Flesch (3), welche sich ebenfalls vom Para-Cymol herleitet (Unterschied von den drei Kresotinsäuren).

Wie schon auf S. 396 erwähnt wurde, erhielt C. Hempel (4)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 927. — (2) Ahrens, Jahresber. f. 1869, 572. — (3) Jahresber. f. 1873, 678. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 857.

bei der Oxydation von *Terpin* mit unzureichenden Mengen des Chromsäureoxydationsgemisches eine neue, jetzt *Terpenylsäure* genannte Säure in Form eines dem Glycerin ähnlichen Syrups. Bei längerem Stehen der concentrirten Lösung an der Luft erstarrt sie fast vollständig und kann durch Abpressen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Sie krystallisirt aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, in farblosen, strahlig vereinigten Blättern von der Formel $C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Im Exsiccator zerfallen dieselben unter Verlust des Krystallwassers zu einem bei 90° schmelzenden Pulver. Die Terpenylsäure ist einbasisch; ihre Salze sind so leicht löslich, daſs selbst eine ziemlich concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes mit keinem der gewöhnlichen Metalle eine Fällung giebt. Das *Silbersalz* $C_8H_{11}O_4Ag$ wird aus heiſser concentrirter Lösung als weiſse lockere krystallinische Masse erhalten, die sich am Licht und bei 90° nicht schwärzt. Das *Kupfersalz* $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$ scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in kleinen wohlausgebildeten dunkelblauen Krystallen ab. Der *Aethyläther*, ein bei 36 bis 38° schmelzender, bei etwa 300° fast unzersetzt siedender Körper, wird von Acetylchlorid bei 100° nicht verändert. Die Terpenylsäure enthält daher keine Hydroxylgruppen. Ihrer Formel nach wäre sie das nächste Homologe der Terebinsäure, mit welcher sie auch eine gewisse Analogie zeigt. — Die Terpenylsäure kann mit gleicher Leichtigkeit wie aus Terpin, so auch aus Terpentinöl direct durch die gleiche Behandlung bereitet werden.

A. Oppenheim und S. Pfaff (1) haben bei weiterer Verfolgung der von Ihnen (2) entdeckten Synthese der *Oxyuvitinsäure* gefunden, daſs bei Anwendung von *Chloral, Trichloressigäther* oder *Tetrachlorkohlenstoff* an Stelle des Chloroforms ebendieselbe Säure erhalten wird. Der *Methyläther* derselben $C_6H_2(OH)(CH_3)(COOCH_3)_2$ konnte nur durch Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid und völlig wasserfreiem Aether auf 100°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 884; Compt. rend. 81, 149. — (2) Jahresber. f. 1874, 568.

dargestellt werden. Er bildet gelbe, mehrere mm lange, trapezförmige Tafeln, die bei 108° schmelzen und bei 200 bis 300° sublimiren. Versuche, die Oxyuvitinsäure durch Jodwasserstoffsäure in eine Uvitinsäure, oder durch Phosphorchlorid bei 180° in eine Chloruvitinsäure überzuführen, erreichten ihren Zweck nicht. In letzterem Fall entstand beim Kochen der erhaltenen Chloride mit Wasser neben rückgebildeter Oxyuvitinsäure eine Säure, die sich aus der passend concentrirten Mutterlauge in langen Nadeln ausschied und der Analyse ihres Barytsalzes nach ein *Anhydrid der Oxyuvitinsäure* $[C_6H_2(OH)(CH_3)(COOH)CO]_2O$ zu sein schien. Zur Feststellung der Constitution der Oxyuvitinsäure studirten dann Oppenheim und Pfaff ausführlich das durch trockene Destillation seiner Salze entstehende *Kresol* (aus etwa 800 g rohem Barytsalz und 360 g Kalksalz wurden 150 g reines Kresol erhalten), den daraus dargestellten *Methyl-* und *Aethylkresoläther* und die durch Oxydation derselben erhaltene *Methyl-* und *Aethyloxybenzoësäure*, sowie die nach der Methode von Kolbe (1) aus dem Kresol dargestellte *Kresotinsäure*. Diese Derivate wurden sämmtlich wiederholt dargestellt und stets mit demselben Resultate. Sie erweisen das Kresol aus Oxyuvitinsäure als *Metakresol* (1, 3) und bestätigen somit die früher (2) aufgestellte Formel dieser Säure. Zugleich ergiebt sich hieraus, dafs dieselbe nicht die Oxysäure der Uvitinsäure ist, da in letzterer die Seitenketten nach Böttinger (3) die Stellung 1, 3, 5 haben. Oppenheim und Pfaff betonen, dafs die von Ihnen erhaltene Methoxybenzoësäure nach der verschiedenartigsten Reinigung (auch durch das *Kalksalz*, dessen Formel Sie $(C_6H_4(OCH_3)COO)_2Ca + 4H_2O$ fanden) stets den Schmelzpunkt 106 bis 107° zeigte, im Widerspruch mit der bisherigen Angabe von 95° (4). Sie stellen die

(1) Jahresber. f. 1874, 637. — (2) Daselbst, 569. — (3) Daselbst, 582. — (4) Es sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, dafs ich gelegentlich (Ann. Chem. 178, 70) den Schmelzpunkt der Methoxybenzoësäure zu 108° angegeben habe. Bei einer neuerdings ausgeführten Bestimmug desselben an derjenigen Säure, welche als Material zu den a. a. O. besprochenen Versuchen gedient hatte,

Eigenschaften der von ihnen dargestellten Kresolderivate mit den Angaben über die entsprechenden Derivate der drei isomeren Kresole in nachstehender Tabelle zusammen:

	Ortho (1, 2)	Meta (1, 3)	Para (1, 4)	Aus Oxyuvitinsäure
Kresol (1)	F. 31 bis 31·5° (2) S. 185 bis 186° (2)	F. — S. 194 bis 200° (3)	F. 36° S. 198° (4)	F. — S. 201°
Kresotinsäure	F. 163 bis 164° (2) S. —	F. 168 bis 174° (3) S. — (5)	F. 147 bis 150° (5) S. —	F. 177° S. —
Kresolmethyläther	F. — S. 174° (6)	F. — S. —	F. — S. 174° (7)	F. — S. 175 bis 176°
Kresoläthyläther	F. — S. —	F. — S. 188 bis 191° (3)	F. — S. 186 bis 188° (4)	F. — S. 191 bis 192°
Methyloxybenzoësäure	F. 98·5° (8) S. —	F. 95° (?) (9) S. —	F. 183·5 bis 185° S. — (10)	F. 106 bis 107° S. —
Aethyloxybenzoësäure	F. 19·5° (11) S. —	F. 137° (12) S. —	F. 195° (13) S. —	F. 137° S. —
Oxybenzoësäure	F. 155 bis 156° (14) S. —	F. 200° (14) S. —	F. 210° S. —	F. 201·0° S. —

Beck (15) untersuchte auf Veranlassung von Piccard den Harn von Fieberkranken, denen reichliche Mengen Salicylsäure verabreicht waren, auf *Salicylursäure*. Er fand dieselbe neben

habe ich ihn bei 105·5° und nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 106° (Quecksilberfaden ganz im Bad) gefunden. Die Säure war aus Oxybenzoësäure (aus Sulfobenzoësäure) dargestellt. S. —
(1) F. bedeutet die Temperatur des Flüssigwerdens, S. die des Siedens. — Stelle im Jahresbericht: (2) Kekulé, 1874, 476. — (3) Engelhardt und Latschinoff, 1869, 447 und 574. — (4) Fuchs, 1869, 456. — (5) Biedermann u. Pike, 1873, 625. — (6) Körner, 1867, 682. — (7) Cannizzaro u. Körner, 1872, 387. — (8) Gräbe, 1866, 386. — (9) Gräbe u. Schultzen, 1867, 414; Körner, daselbst, 415. — (10) Oppenheim u. Pfaff, dieser Bericht S. 580. — (11) Kraut, 1869, 564. — (12) Heintz, 1869, 562. — (13) Ladenburg, 1866, 368. — (14) Barth, 1871, 619. — (15) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 817 (Corresp.).

Salicylsäure darin auf. Zur Trennung beider eignet sich die von Bertagnini (1) angegebene Sublimation weniger, als die Behandlung mit Aether und Benzol, in welchem die Salicylsäure löslicher ist. Aus einem unreinen Gemenge beider krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung die Salicylursäure zuletzt.

R. Williamson (2) hat die Verbindungen des *Cumarins* mit *Metalloxyden* und *Hydroxyden* genauer untersucht. Kocht man eine Lösung von reinem Natronhydrat (aus Natrium) mit überschüssigem Cumarin, filtrirt und entfernt aus der abgekühlten Lösung den Ueberschufs an Cumarin durch wiederholtes Schütteln mit Benzol, oder löst man Cumarin in der berechneten Menge Natronhydrat, so erhält man eine blafsgelbe Lösung der Verbindung $C_9H_6O_2$. 2 NaHO, welche durch Eindampfen und Trocknen im Luftstrome bei 120° im festen Zustande dargestellt werden kann. Sie ist zerfliefslich und wird durch Kohlensäure leicht zersetzt. Die wässerige Lösung zeigt verdünnt eine deutliche grüne Fluorescenz. Sie wird durch Säuren sogleich, durch Kohlensäure langsam zersetzt unter Abscheidung von Cumarin. Im Vacuum über Schwefelsäure trocknet die Lösung zu einer gummiartigen Masse ein, welche selbst nach 14 Tagen nicht krystallisirt; bei 100° verwandelt sich dieselbe unter Wasserverlust in eine strahlig-krystallinische Masse, bei etwa 150° tritt eine weitere Wasserabgabe ein und es bleibt $C_9H_6O_2$. Na_2O zurück. Mit Säuren zersetzt giebt die letztere Verbindung weder Cumarin, noch Cumarsäure, sondern eine braune plastische, unkrystallisirbare Substanz, welche unter 100° schmilzt. — Die *Kaliverbindung* wird in derselben Weise erhalten wie die Natronverbindung und entspricht bei 120° getrocknet der Formel $C_9H_6O_2$. 2 KOH. Kochendes *Barytwasser* löst Cumarin zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Verdampfen eine gummiartige Masse hinterläfst, die bei weiterem Erhitzen spröde und zerfliefslich wird. Bei 200° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet entsprach sie der

(1) Jahresber. f. 1855, 490. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 850.

Formel $C_9H_6O_2 . Ba(OH)_2$. Sie ist aufserordentlich leicht löslich und wird durch Säuren leicht zersetzt. Beim Erhitzen von Cumarin mit Barythydrat in verschlossener Röhre auf 200° entsteht eine andere Verbindung, welche mit Säuren einen dicken röthlichbraunen Niederschlag liefert. — Auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung der oben beschriebenen Natronverbindung fällt die schon von Perkin (1) erwähnte *Silberoxydverbindung* $C_9H_6O_2 . Ag_2O$ als kanariengelber Niederschlag. Die Fällung mufs in der Kälte geschehen und der erste Antheil beseitigt werden, da die angewendete Natronverbindung Spuren von Aetznatron enthält; der im Filtrat durch weiteren Zusatz von Silbernitrat entstehende Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, um freies Cumarin zu entfernen, endlich unter 100° getrocknet. Die Verbindung ist im Dunkeln beständig, wird aber am Lichte schwarz. — *Bleilösungen* fällen aus der Natronverbindung die basische Bleioxydverbindung $C_9H_6O_2 . 2PbO$, während sich gleichzeitig freies Cumarin ausscheidet. Die Zersetzung scheint daher nach der Gleichung



$$2 C_9H_6O_2 . 2NaOH + 2Pb(NO_3)_2 = C_9H_6O_2 . 2PbO + C_9H_6O_2 + 4 NaNO_3 + 2H_2O$$

zu verlaufen. Zur Darstellung fällt man am besten in drei Fractionen und verwendet nur die mittlere, welche nach dem Trocknen wiederholt mit Aether zu behandeln ist. Diese Bleioxydverbindung, welche übrigens nicht stets dieselbe Zusammensetzung zu besitzen scheint, ist von gelber Farbe, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in überschüssigem Bleinitrat, aus welcher Lösung sie beim Umrühren wieder als körniger Niederschlag ausfällt. Die Natronverbindung giebt ferner folgende Reactionen. *Kupfersulfat* erzeugt einen gelblichgrünen Niederschlag, der sich beim Kochen in Kupferoxyd und Cumarin zerlegt, *Zinksulfat* einen weifsen gelatinösen Niederschlag, *Alaunlösung* einen weifsen gelatinösen, im Ueberschufs löslichen Niederschlag, *Eisenchlorid* einen chokoladebraunen, *Eisen-*

(1) Jahresber. f. 1868, 490. Perkin gab schon die obige Formel.

vitriol einen schön grasgrünen, *Zinnchlorid* einen weifsen Niederschlag. Durch Erhitzen der Natronverbindung mit Aethyljodid auf 150° oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° scheinen die entsprechenden Aethyl- und Acetylderivate zu entstehen.

E. Paternò und M. Fileti (1) haben den rothen Körper näher untersucht, welcher aus *Nitrocuminsäure* im directen oder zerstreuten Licht entsteht. Um denselben in gröfserer Menge zu gewinnen setzten sie eine beständig im Kochen erhaltene Lösung von Nitrocuminsäure (5 g) in Benzol vom Siedep. 80 bis 100° (½ l) dem directen Lichte aus, wobei sich die rothe Substanz allmählich in Flocken abscheidet. Die Umwandlung scheint um so schneller vor sich zu gehen, je öfter man das Product aus der Flüssigkeit entfernt; für obige Menge waren im Mittel 70 bis 80 Stunden erforderlich, nach welcher Zeit 4 g des rohen Productes erhalten waren, während die Benzollösung beim Verdampfen einen braunen zähen Rückstand liefs. Die so erhaltene Substanz ist von schön rother Farbe, flockig, sehr leicht und amorph. Sie schmilzt noch nicht bei 260°, beginnt aber sich hierbei zu zersetzen. Sie löst sich in Alkalien und zersetzt auch die kohlens. Alkalien. Die ammoniakalische Lösung ist vom schönsten Roth und von grofser Färbekraft; Salzsäure fällt aus ihr einen unansehnlichen Niederschlag, der jedoch nun die Fähigkeit besitzt, siedendes Wasser schön roth zu färben. Die Zusammensetzung des rothen Körpers scheint der der Nitrocuminsäure nahe zu kommen. — Durch Behandlung seiner ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff und zweistündiges Erhitzen dieser Lösung auf 100° in geschlossenen Röhren erhält man eine weinrothe Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure (neben Schwefel) ein bräunlichgelbes Pulver fällt, das man durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen vom Schwefel befreit. Die Oxydation vermittelst chroms. Kalis und Schwefelsäure führt den rothen Körper in ein gelbes, an der Luft sich schnell bräunendes Pulver über.

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 385.

W. H. Perkin (1) kündigte an, dafs Er nach der *Methode für die Synthese des Cumarins* aus Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid durch Anwendung von Benzaldehyd und anderen Aldehyden dargestellt habe: Zimmtsäure, α- und β-Methyloxyzimmtsäure, Phenylcrotonsäure, Phenylacrylsäure und Cinnamylacrylsäure.

W. H. Perkin (2) hat durch Einwirkung von *Propionsäureanhydrid* auf *salicylige. Natron* ein Homologes des Cumarins dargestellt, welches Er *Propioncumarin* (*propionic coumarin*) nennt. Das Propionsäureanhydrid wurde im Ueberschufs angewendet und die Reaction, welche viel träger als beim Essigsäureanhydrid verläuft, durch Erwärmen unterstützt. Nach etwa einstündigem Kochen destillirt man Propionsäure und überschüssiges Anhydrid ab und schüttet den Rückstand in siedendes Wasser; das entstandene propions. Natron löst sich hierin auf, während sich das Propioncumarin als ein Oel ausscheidet, das beim Erkalten erstarrt. Durch Pressen zwischen Papier und zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol erhält man das letztere in schönen durchsichtigen, etwas schiefen Prismen von der Formel $C_{10}H_8O_2$. Das Propioncumarin besitzt fast denselben Geruch wie das gewöhnliche Cumarin; es schmilzt bei 90° und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Es ist unzersetzt destillirbar. Siedendes Wasser löst es in geringer Menge; die Lösung wird beim Erkalten trübe und setzt dann feine haarförmige Krystalle ab. In kaltem Alkohol ist es ziemlich löslich, leicht in kochendem. Das Propioncumarin ist in kalter Kalilauge fast unlöslich, beim Kochen löst es sich darin zu einer hellgelben Flüssigkeit, die bei weiterer Concentration opak wird und beim ruhigen Stehen auf der Oberfläche ein bald erstarrendes Oel ausscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und giebt mit Säuren einen Niederschlag von Propioncumarin. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine krystallinische Säure (Propioncumarsäure?), bei höherer Temperatur

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1599 (Corresp.); vgl. auch den folgenden Artikel. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 10.

Salicylsäure. — *β-Brompropioncumarin* $C_{10}H_7BrO_2$ entsteht bei der Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf bromsalicyligs. Natron oder durch Auflösen von Propioncumarin in Brom und Verjagen des überschüssigen Broms und der Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad. Es krystallisirt aus Alkohol in langen dünnen Nadeln, die bei 146° schmelzen und beim Abkühlen krystallinisch erstarren. Es ist fast ohne Zersetzung destillirbar. In kochendem Alkohol löst es sich leicht, obwohl weniger als Propioncumarin, in kochender Kalilauge löst es sich allmählich und wird durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. — *β-Dibrompropioncumarin* $C_{10}H_6Br_2O_2$ wird erhalten, indem man Propioncumarin mit dem doppelten Gewicht Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, einige Stunden auf 150° erhitzt und das Product nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs aus Benzol umkrystallisirt. Es wird von Alkalien erst beim Schmelzen angegriffen, enthält die Bromatome also wahrscheinlich, ebenso wie das Monobromderivat, im Benzolkern. — *Propioncumarindibromid* scheint sich zu bilden, wenn Bromdämpfe in der Kälte auf Propioncumarin einwirken. Dasselbe verwandelt sich hierbei in eine klebrige Flüssigkeit, welche mit caustischen Alkalien wieder Propioncumarin erzeugt. In rauchender Schwefelsäure löst sich Propioncumarin ohne Aenderung der Farbe und geht beim gelinden Erwärmen der Mischung vollständig in *Propioncumarinsulfosäure* über. Das *Baryumsalz* derselben krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in glänzenden, sehr wasserhaltigen Krystallen. Bei 150° getrocknet entspricht es der Formel $(C_{10}H_7O_2 . SO_3)_2Ba$.

Kaeta Ukimori Matsmoto (1) hat die *Phenyloxycrotonsäure* oder *Zimmtmandelsäure* dargestellt durch längeres (50 bis 60stündiges) Kochen von 1 Th. Zimmtaldehyd (2) mit 100 bis 150 Th. Wasser, 5 bis 6 Th. 12-procentiger Blausäure

(1) Deutsch ch. Ges. Ber. 1875, 1144. — (2) Derselbe war aus Zimmtöl erhalten durch Schütteln mit dem 3- bis 4fachen Volum concentrirter Kaliumdisulfitlösung, Abpressen und Auswaschen der ausgeschiedenen Krystalle mit Weingeist und Zersetzung derselben mit verdünnter Schwefelsäure.

und 7 bis 8 Th. concentrirter Salzsäure. Man filtrirt die noch lauwarme Flüssigkeit von unverändertem Aldehyd ab, dampft sie zur Trockne und behandelt zur Lösung des Salmiaks mit wenig kaltem Wasser. Kocht man dann den Rückstand mit wenig Wasser und filtrirt von etwas ungelöstem Oel ab, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle der neuen Säure ab. Dieselben enthalten noch Zimmtsäure und werden von derselben befreit, indem man ihre heifse Lösung mit Ammoniak und Bleiacetat in geringem Ueberschufs versetzt, siedend vom ausgeschiedenen zimmts. Blei filtrirt und das heifse Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt. Die Ausbeute betrug kaum 4 bis 5 Proc. des angewendeten Zimmtaldehyds. Die Phenyloxycrotonsäure, welche nach der Gleichung



$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + HCN + 2\,H_2O + HCl$$
$$= C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH(OH)\text{-}COOH + NH_4Cl$$

entsteht, bildet farblose durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 115° (uncorr.), schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die *Alkalisalze* konnten nur in Gestalt leicht zerfliefslicher Krystallmassen erhalten werden; ihre Lösung giebt mit Silbernitrat einen flockigen, weifsen, sich bald schwärzenden Niederschlag. Am besten krystallisiren das *Baryum*- und das *Bleisalz*. Das erstere bildet schöne Krystalle und entspricht bei 100 bis 110° getrocknet der Formel $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$. Das *Bleisalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in kugelförmig gruppirten Nadeln der Formel $(C_{10}H_9O_3)_2Pb + 2\,H_2O$, welche sich in kaltem Wasser schwer lösen und bei 100° zu einer durchsichtigen glasigen Masse schmelzen.

A. Raab (1) hat eine der Mandelsäure homologe Säure, die *Phenylpropylglycolsäure* $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\CH(OH).COOH\end{matrix}$ aus dem *Cuminaldehyd* dargestellt. Der Cuminaldehyd war aus Römisch-Kümmelöl nach Bertagnini's (2) Methode dargestellt und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1148. — (2) Jahresber. f. 1852, 615.

siedete bei 230°. Die Ueberführung in die obige Säure wurde nach der von Naquet und Louguinine (1) für die Darstellung der Phenylglycolsäure gegebenen Vorschrift vergeblich versucht, gelang aber durch 15stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der nöthigen Menge Blausäure und Salzsäure auf 120 bis 130° (2). Die auch so nur in aufserordentlich kleiner Menge gewonnene Säure bildet kleine weifse Nadeln, die bei 158° schmelzen und in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Das *Baryumsalz* $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$ löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt daraus in kleinen, rhombischen Tafeln. Das *Silbersalz* $C_{11}H_{13}O_3Ag$ scheidet sich aus einer Mischung der Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat allmählich in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln aus. Das *Bleisalz* $(C_{11}H_{13}O_3)_2Pb$ bildet einen weifsen, fast unlöslichen Niederschlag.

P. Vieth (3) hat einige neue Derivate der *β-Naphtoësäure* (4) beschrieben. Das *Kalisalz* $C_{11}H_7O_2K + {}^1/_2 H_2O$ bildet gelbe fettglänzende hygroskopische Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser und auch leicht in Alkohol lösen; aus dieser Lösung krystallisirt es in Nadeln. Ihm ganz ähnlich ist das *Natronsalz* $C_{11}H_7O_2Na + {}^1/_2 H_2O$. Das *Magnesiasalz* $(C_{11}H_7O_2)_2Mg + 5H_2O$, das *Kalksalz* (5) und *Barytsalz* (5) sind alle in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich und verwittern schon an der Luft. Das *β-Naphtoylchlorid* $C_{10}H_7COCl$ (6) schmilzt bei 43° und siedet bei 304 bis 306° ohne Zersetzung. Es löst sich un-

(1) Jahresber. f. 1866, 352. — (2) Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, die Lösung concentrirt, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, dieser abdestillirt, die hinterbleibende Masse mit verdünntem Ammoniak aufgenommen und die Lösung nach Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks mit Bleiacetat gefällt. Das mit Aetheralkohol gewaschene Bleisalz wurde dann durch H_2S zersetzt. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1278. — (4) Vgl. Merz u. Mühlhäuser, Jahresber. f. 1869, 481. — (5) In Wassergehalt und sonstigen Eigenschaften mit der Beschreibung von Merz u. Mühlhäuser übereinstimmend. — (6) Vgl. Grucarevic u. Merz, Jahresber. f. 1873, 487, Anm. (1).

verändert in Aether, Chloroform und Benzol, zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und β-Naphtoësäure, mit Methyl- und Aethylalkohol in die betreffenden Aetherarten. Der *β-Naphtoësäuremethyläther* $C_{10}H_7.CO.OCH_3$, bildet weiſse glänzende Blättchen von angenehmem Fruchtgeruch, die sich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösen. Sie schmelzen bei 77° und destilliren bei 290°. Der *β-Naphtoësäureäthyläther* $C_{10}H_7.CO.OC_2H_5$ ist eine bei 308 bis 309° siedende ölige Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur zu krystallisiren beginnt und in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist; die Lösung in Benzol ist nur in der Wärme klar und trübt sich beim Erkalten. Kohlens. Ammoniak führt das Chlorid in *β-Naphtamid* $C_{10}H_7.CO.NH_2$ über, farblose Tafeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind, bei 192° schmelzen und bei höherer Temperatur ohne Zersetzung sublimiren. Durch Vermischen von Lösungen des Chlorids und von Anilin u. s. w. in Benzol, erhält man die nachstehenden Verbindungen, welche sich unter Erwärmung sofort als Krystallbrei ausscheiden. *β-Naphtoylanilid* $C_{10}H_7.CO.NH.C_6H_5$ bildet glänzende Blättchen, die sich in Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol nur in der Wärme leicht, in Aether schwer lösen. Sie schmelzen bei 170° und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. *β-Naphtoyltoluidid* $C_{10}H_7.CO.NH.C_7H_7$; seideglänzende farblose Nadeln, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und Benzol löslich. Sie schmelzen bei 191° und sind unverändert sublimirbar. *β-Naphtoylnaphtylamid* $C_{10}H_7.CO.NH.C_{10}H_7$ krystallisirt in sehr kleinen bläulichvioletten, in reinem Zustande fast weiſsen Nadeln, die sich in Alkohol, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Aether schwer lösen, bei 157° schmelzen und zu einem durchsichtigen Glase erstarren. Es ist nicht ohne Zersetzung sublimirbar. Durch Einwirkung von β-Naphtoylchlorid auf Harnstoff erhält man den *β-Naphtoylharnstoff* $CO\begin{cases}NH.CO.C_{10}H_7\\NH_2\end{cases}$, mikroskopische Nadeln, die sich in Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in Chloroform und sehr schwer in Aether und Benzol lösen; sie schmelzen bei 215° und

sind nicht sublimirbar. — Versuche, Cyannaphtalin aus Nitronaphtalin durch Schmelzen mit Cyankalium oder durch Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 200° zu erhalten, waren erfolglos. — Bei der *Oxydation* beider *Naphtoësäuren* mit Chromsäure in Eisessig wurde *Phtalsäure* erhalten.

Auch O. Hausamann (1) hat die *β-Naphtoësäure* untersucht. Durch trockene Destillation des Calciumsalzes erhielt Er beträchtliche Mengen des von Grucarevic und Merz (2) beschriebenen, bei 164·5° schmelzenden *β*-Dinaphtylketons.

F. Rotering (3) hat das Verhalten der isomeren *α*- und *β-Benzoylbenzoësäure* gegen Reductionsmittel genauer untersucht und eine neue (*γ*-)Benzoylbenzoësäure beschrieben. Zur Darstellung der Säuren ging Er theils vom Benzyltoluol (4) aus, theils vom flüssigen Tolylphenylketon, welches nach Kollarits und Merz (5) dargestellt und mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wurde; die erstere Methode verdient wegen der gröſseren Ausbeute den Vorzug. Die Trennung der *α*- und *β*-Benzoylbenzoësäure geschah nach der von Plascuda und Zincke (4) angegebenen Methode vermittelst der Baryumsalze. Die letzten Spuren der *α*-Säure entfernt man am besten durch Herstellen der Kalksalze und Behandeln derselben mit heiſsem absolutem Alkohol; im Rückstand bleibt das noch anhängende *α*-Salz nebst dem Kalksalze einer Säure vom Schmelzpunkt 140 bis 145° (s. unten). Die so gereinigte *β*-Benzoylbenzoësäure wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; die letzten Mutterlaugen scheiden dann neben *β*-Säure anders geformte Kryställchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus groſsen Mengen siedenden Wassers rein erhalten werden und die *γ*-Säure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1505. — (2) Jahresber. f. 1873, 485. — (3) Inauguraldissertation, Berlin 1875; vorläufige Mittheilung von Th. Zincke, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 319. — (4) Plascuda u. Zincke, Jahresber. f. 1873, 639. — (5) Jahresber. f. 1873, 483; jedesmal wurde eine Mischung von 60 g Benzoësäure, 100 g Phosphorsäureanhydrid und 45 g Sand auf sechs Röhren vertheilt, dann 100 g Toluol in gleicher Weise vertheilt dazu gegeben und 12 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt. Die Ausbeute an rohem Keton betrug über 80 Proc. vom Gewicht der angewendeten Benzoësäure.

darstellen. — *Reduction der β-Benzoylbenzoësäure.* Erwärmt man die β-Säure in Alkohol gelöst mehrere Tage mit Zink und Salzsäure und filtrirt dann siedend heiſs, so scheidet sich beim Erkalten *β-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid* als weiſses Pulver aus. Dasselbe ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heiſsem absolutem Alkohol und Aether und krystallisirt hieraus in prismenförmigen, kreuzweise verwachsenen Nadeln. Aus verdünnter Essigsäure scheidet es sich in aneinander gereihten fiederblattähnlichen Krystallen ab. Es schmilzt bei 115° und erstarrt beim Erkalten sofort; erst in sehr hoher Temperatur bildet sich ein Sublimat von kleinen glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht keine charakteristische Färbung (wie bei der α-Säure). Durch Oxydationsmittel wird β-Benzoylbenzoësäure regenerirt. Gegen kohlensaure Alkalien verhält sich das Anhydrid völlig indifferent und wird auch von fixen Alkalien und alkalischen Erden wenig angegriffen; die gebildeten Salze zeigen nur geringe Beständigkeit, Säuren scheiden daraus wieder das Anhydrid ab. Man kann annehmen, daſs die β-Benzoylbenzoësäure bei der Reduction wie die α-Säure 2 At. Wasserstoff aufnimmt, daſs aber die entstehende Benzhydrylbenzoësäure als solche nicht existenzfähig ist, sondern sogleich in das lactidartige Anhydrid $\begin{array}{l}C_6H_5\text{-}CH\text{-}C_6H_4\\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad\;\; O\text{—}CO\end{array}$ übergeht, dessen Constitution der der Aconsäure (1) und Muconsäure analog ist. Dieses Verhalten spricht dafür, daſs die β-Säure ein Orthoderivat ist. Zincke (2) ist der Ansicht, daſs die von Ihm (3) früher durch Reduction der Benzoylisophtalsäure erhaltene einbasische und als eine Aldehydsäure betrachtete Säure, für welche Auffassung weitere Versuche keinen Anhalt gewährten, die entsprechende Formel $\begin{array}{l}C_6H_5\text{-}CH\text{-}C_6H_3\text{-}CO_2H\\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ \quad\;\; O\text{—}CO\end{array}$ besitze und daſs auch

(1) Meilly, Jahresber. f. 1874, 609. — (2) A. a. O. — (3) Jahresber. f. 1872, 377.

hier die Anhydridbindung eine so innige sei, dafs die eigentlichen neutralen Salze mit 2 Aeq. Metall gar nicht oder doch nur unter besonderen Bedingungen existenzfähig seien; dieser Umstand unterscheide die erwähnte Säure von der sonst analogen Terebinsäure (1). — Die *Salze der β-Benzhydrylbenzoësäure* entstehen bei Gegenwart überschüssiger Base, sind nur in weingeistiger Lösung beständig und schlecht charakterisirt. Zur Darstellung des *Kalisalzes* wurde das Anhydrid längere Zeit mit kohlens. Kali gekocht (2); beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade blieb eine ölartige Flüssigkeit, welche beim Uebergiefsen und Reiben mit absolutem Alkohol krystallinisch wurde. Durch wiederholte Behandlung dieser Masse mit Alkohol wurde das Kaliumsalz unter Rücklassung von kohlens. Kali ausgezogen und beim Verdunsten des Alkohols als amorphe glasartige Masse erhalten, die sich in Alkohol klar löste. Auf Wasserzusatz wurde die Lösung trübe und alkalisch. Die Kalibestimmung ergab annähernd die der Formel $C_{14}H_{11}O_3K$ entsprechende Menge. Das *Baryumsalz* wurde durch Digestion von Anhydrid mit überschüssigem Barythydrat auf dem Wasserbade dargestellt, der Ueberschufs des Baryts durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat verdunstet. Hierbei schied sich ein undeutlich krystallinisches Pulver ab, für welches die Barytbestimmung die Formel $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba + 2C_{14}H_{10}O_2$ andeutete; das Filtrat schien das neutrale Baryumsalz zu enthalten. Bei Wiederholung des Versuches in alkoholischer Lösung blieb beim Eindampfen ein amorpher glasiger, in Alkohol wieder klar löslicher Rückstand, annähernd von der Formel $(C_{14}H_{11}O_3)_2Ba$. Beim Reiben desselben mit Wasser entstand ein krystallinischer weifser Niederschlag von nur etwa dem halben Baryumgehalt. Die auf ähnliche Art dargestellte Lösung des *Kalksalzes* schied beim Eindampfen fast reines Anhydrid ab. Das Silbersalz konnte ebenfalls nicht erhalten werden. — Von Ammoniak, wässerigem wie alkoholischem, wird

(1) **Fittig u. Mielck**, Jahresber. f. 1874, 619. — (2) Oben wurde gesagt, dafs das Anhydrid gegen kohlens. Alkalien „völlig indifferent" sei.

das Anhydrid noch bei 150° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 130 bis 140° wurde *Anthrachinon* und ein Gemisch *gechlorter Anthracene* erhalten, welches zwischen 200 und 215° schmolz und in alkoholischer Lösung schön blau fluorescirte, aber nicht in seine einzelnen Bestandtheile zerlegt werden konnte (1). Der nahe Zusammenhang zwischen *β*-Benzoylbenzoësäure (resp. Orthotolylphenylketon und Orthobenzyltoluol) und Anthracen wird hierdurch auf's Neue bestätigt. — Natriumamalgam führt die *β*-Benzoylbenzoësäure in wässeriger Lösung bei kürzerer Einwirkung (3 bis 4 Tage) in *β*-Benzhydrylbenzoësäureanhydrid, bei längerer (8 bis 10 Tage) in *β-Benzylbenzoësäure* $C_{14}H_{12}O_2$ über. Diese krystallisirt aus Alkohol und Wasser in feinen glänzenden Nadeln, aus heifsem Wasser in sehr langen breiten Fäden. Sie schmilzt bei 114° (uncorr.) und sublimirt in zarten Nadeln. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht, in kaltem Wasser wenig, in siedendem etwas mehr; concentrirte Schwefelsäure färbt sie schwach gelb. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 5^1/_2 H_2O$ krystallisirt in schönen, concentrisch geordneten Nädelchen und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das *Calciumsalz* scheidet sich aus der wässerigen Lösung als flockiges Pulver von der Formel $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2 H_2O$ ab, aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden Nadeln $[(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2 C_2H_6O$?]. Das *Silbersalz* $C_{14}H_{11}O_2Ag$ erhält man als weifsen flockigen Niederschlag beim Fällen des Ammonsalzes mit Silbernitrat; es ist in Wasser fast unlöslich und färbt sich am Licht langsam dunkel. Durch Zersetzung desselben mit Methyljodid wurde der *Methyläther* $C_{14}H_{11}O_2 . CH_3$ als eine farblose, dicke, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit erhalten, welche auch nach 2 bis 3-monatlichem Stehen nicht fest wurde. — Rotering hat ferner die *α*-Benzoylbenzoësäure durch 5 bis 6tägiges mäfsiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure in *α-Benzhydrylbenzoësäure* (2) übergeführt und folgende neue Salze der-

(1) Vgl. Gräbe u. Liebermann, Jahresber. f. 1869, 492. — (2) Vgl. Zincke, Jahresber. f. 1871, 611.

selben beschrieben. Das *Kaliumsalz* $C_{14}H_{11}O_3K$ bildet sehr lange feine Nadeln; in absolutem Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisirt daraus nur schwer. Das *Natriumsalz* $C_{14}H_{11}O_3Na$ krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, aus absolutem Alkohol, in dem es ebenfalls leicht löslich ist, in feinen langen Nadeln. Das *Ammonsalz* $C_{14}H_{11}O_3NH_4$ verliert beim Eindampfen seiner Lösung Ammoniak; im Exsiccator hinterläfst es kleine glänzende Blättchen. Alle drei Alkalisalze sind hygroskopisch. Der *Methyläther* $C_{14}H_{11}O_3 . CH_3$, aus dem Silbersalz dargestellt, bildet breite, bis 3 cm lange Prismen vom Schmelzpunkt 109 bis 110° (uncorr.). Der *Aethyläther* $C_{14}H_{11}O_3 . C_2H_5$ stellt eine syrupartige Flüssigkeit dar. Bei längerer Einwirkung von Zink und Salzsäure auf α-Benzoylbenzoësäure schied sich auf der Oberfläche der Reductionsflüssigkeit ein gelbbraunes Oel ab, aus welchem keine krystallisirbare Substanz isolirt werden konnte; die darunter befindliche Flüssigkeit enthielt nur Benzhydrylbenzoësäure. Natriumamalgam führt die α-Benzoyl- und die α-Benzhydrylbenzoësäure leicht und fast quantitativ in *α-Benzylbenzoësäure* über, welche mit der von Zincke (1) und von Gräbe (2) durch Jodwasserstoff erhaltenen identisch ist. Die α-Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in zarten, etwa 3 cm langen federartigen Nadeln, welche bei 157° schmelzen. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2 H_2O$, welches Zincke nur einmal zufällig beobachtete, wurde jedesmal beim Erkalten der gesättigten Lösung in kleinen, glänzenden, ziemlich leicht löslichen Blättchen erhalten. Das *Calciumsalz* $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca$ krystallisirt in wawelittartigen Warzen. Ein *saures Calciumsalz* von der Formel $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + C_{14}H_{12}O_2$ scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des neutralen Salzes als weifser Niederschlag ab, welcher sich in verdünntem Alkohol löst und daraus in schönen Drusen concentrisch geordneter langer zarter Nadeln krystallisirt. — Die γ- oder *Metabenzoylbenzoësäure*, deren Abscheidung bereits oben

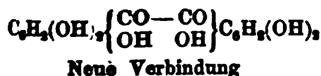
(1) Jahresber. f. 1871, 612. — (2) Dieser Bericht S. 290.

beschrieben wurde, wird aus den Lösungen ihrer Salze als weifses lockeres Pulver erhalten. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gleich der der α-Säure; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht. Aus Waser oder verdünntem Alkohol krystallisirt sie in langen, glänzenden, concentrisch geordneten Nadeln, welche bei 162° schmelzen und beim Erkalten sofort krystallinisch erstarren. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure ohne zu sublimiren. Die Salze sind nicht besonders gut charakterisirt. Das *Baryumsalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$ scheidet sich beim Einengen der Lösung, sowie beim Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol, worin es leicht löslich ist, als krümeliges Pulver ab. Ebenso verhält sich das *Calciumsalz* $(C_{14}H_9O_3)_2Ca$. Das *Silbersalz* $C_{14}H_9O_3Ag$ stellt ein weifses, amorphes, fast unlösliches Pulver dar, welches gegen Licht wenig empfindlich ist. Die Auffindung der dritten isomeren Benzoylbenzoësäure beweist, dafs das Benzyltoluol sowie auch das Tolylphenylketon aus drei isomeren Modificationen bestehen. — Die auch schon oben erwähnte, als Nebenproduct erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 140 bis 145° zeigte nach möglichster Reinigung ebenfalls die Zusammensetzung der Benzoylbenzoësäure. Da es jedoch nicht gelang, gut charakterisirte Salze (1) oder eine ganz constant schmelzende Säure zu gewinnen, so hält sie Rotering für ein Gemisch.

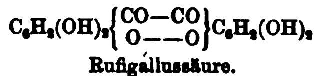
J. Oser und G. Flögl (2) beschreiben ein neues *Condensationsproduct* der *Gallussäure*. Zur Darstellung desselben trägt man in eine concentrirte Lösung von Gallussäure in kaltem Wasser nach Zusatz der entsprechenden Menge Schwefelsäure etwa das gleiche Gewicht übermangans. Kali in kleinen Portionen ein, schüttelt die gelbrothe Flüssigkeit mit Aether aus und behandelt den Aetherrückstand mit Wasser, wobei der neue Körper als eine gelbe Substanz (etwa 2 Proc. der Gallussäure) ungelöst bleibt. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Lösen

(1) Nur einmal wurde ein weifses krystallinisches Baryumsalz beobachtet, das der Formel $(C_{14}H_9O_3)_2Ba + 10 H_2O$ entsprach. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 165.

in Alkohol und Fällen mit Wasser, wobei sie in schön gelben Flocken erhalten wird, die aus büschelförmig vereinigten mikroskopischen Nadeln bestehen. Bei 160° getrocknet hat die Verbindung die Formel $C_{14}H_{10}O_8$ (1). Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, das sie jedoch deutlich gelb färbt, leicht und mit intensiv gelbrother Farbe in Alkohol, sowie in Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe und wird durch Wasser anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Sie verändert sich bei 180° noch nicht; bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung unter Bildung eines geringen, aus gelbrothen Nadeln bestehenden Sublimates ein. Besonders auffallend ist das Verhalten gegen Aetzkali. Giebt man zu der in Wasser suspendirten Substanz etwas verdünnte Kalilösung, so löst sie sich augenblicklich mit schön grüner Farbe, die aber rasch in eine prächtig blaue und allmählich gelbe übergeht. Stellt man aber denselben Versuch in einer zugeschmolzenen Röhre bei Ausschlufs der Luft an, so entsteht eine intensiv rothe Lösung, die sich auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade nicht ändert; sobald jedoch Luft hinzutritt, erfolgt der oben beschriebene Farbenwechsel. Derselbe tritt indessen nur bei Gegenwart von freiem Alkali ein, denn die aus der alkoholischen Lösung des Körpers mit essigs. Kali gefällte *Kaliumverbindung* (ein gelatinöser, braunrother Niederschlag) löst sich, wenn sie unter Luftabschlufs mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurde, in Wasser mit rothgelber Farbe, die sich erst auf Zusatz von Kali in obiger Weise verändert. — Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht eine krystallisirbare Säure. Das neue Condensationsproduct steht nach seiner Zusammensetzung in naher Beziehung zur Rufigallussäure, wie Oser und Flögl durch nachstehende Formeln ausdrücken :



Neue Verbindung



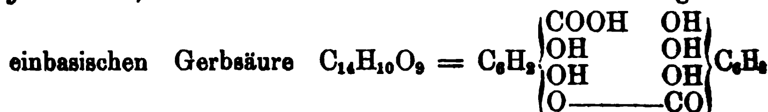
Rufigallussäure.

(1) Die Analysen ergaben etwas weniger Wasserstoff, als die Formel verlangt. S.

W. Klobukowski und E. Nölting (1) bestätigten die von Jaffé (2) beobachtete, von Lauth und Grimaux (3) bestrittene Bildung von Anthracen beim Erhitzen von *Rufigallussäure* mit Zinkstaub. Sie vertheidigen in Folge dessen Jaffé's Auffassung der Rufigallussäure als Hexaoxyanthrachinon $C_6H(OH)_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(OH)_3$ gegen die von Schiff (4) aufgestellte Formel $O\langle{}^{C_6H_2(OH)_2CO}_{C_6H_2(OH)_2CO}\rangle O$. Nach letzterer müfste sich aus der Rufigallussäure Gallussäure regeneriren lassen, was Ihnen weder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 250°, noch mit Kalilauge auf 200° gelang. Aber auch die Bildung eines Hexaacetylderivats, dessen Existenz durch Ihre Formel wahrscheinlich wird, konnten Sie selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 250° nicht sicher constatiren. Den weiteren Einwand gegen die Formel Schiff's, dafs nach derselben mit Zinkstaub wohl die Bildung von Phenanthren, aber nicht von Anthracen vorauszusetzen sei (5), weist Schiff (6) mit dem Hinweis darauf zurück, dafs zur Zeit der Aufstellung Seiner Formel nur das Anthracen bekannt und mit der jetzt dem Phenanthren zugeschriebenen Formel belegt gewesen sei. Nach der Formel von Klobukowski und Nölting müfste die Bildung der Rufigallussäure analog den Reactionen von Baeyer verlaufen, was Ihm (Schiff) nicht wahrscheinlich sei.

Die *Gerbsäure der Knoppern* ist nach einer neuen Untersuchung von J. Löwe (7) mit der Gallusgerbsäure identisch.

H. Schiff (8) giebt eine Uebersicht der bisher analysirten *gerbs. Salze*, in welcher Er dieselben von der sechsatomigen und einbasischen Gerbsäure $C_{14}H_{10}O_9 = C_6H_2\begin{cases}COOH & OH \\ OH & OH \\ OH & OH \\ O\text{———} & CO\end{cases}C_6H_2$



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 819 (Corresp.) u. 981. — (2) Jahresber. f. 1870, 705. — (3) Bull. soc. chim. [2] 15, 1871. — (4) In der Jahresber. f. 1871, 627 citirten Abhandlung. — (5) Denselben Einwand könnte man gegen die *Formel* von Jaffé machen. *S.* — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1051. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 46. — (8) Ann. Chem. 175, 165.

ableitet und die Uebereinstimmung der gefundenen Zusammensetzung mit der von der Theorie geforderten zeigt. Auch ein neuerdings von E. Grassi (1) dargestelltes *Baryumsalz* $(C_{14}H_9O_9)_2Ba$ läfst sich auf diese Formel beziehen.

Die noch wenig bekannte *Gerbsäure der Dividivischoten* hat J. Löwe (2) einer genaueren Untersuchung unterworfen und als eine neue Gerbsäure von der Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ erkannt, welche sich von der der Gallusgerbsäure um 1 Atom O unterscheidet. Dieselbe Säure, welche Er wegen ihrer nahen Beziehung zur Ellagsäure *Ellagengerbsäure* nennt, fand Er (3) auch in den *Myrobalanen,* den aus Indien kommenden Früchten von Terminalia spec. Die aus den Dividivischoten dargestellte (4) Säure trocknet neben Schwefelsäure zu einer bräunlichen, amorphen, rissigen, leicht abspringenden Masse ein, welche zerrieben ein gelbliches Pulver darstellt. Dasselbe entspricht sowohl nach längerem Trocknen neben Schwefelsäure als bei 100° der obigen Formel; das *Bleisalz,* aus der weingeistigen Lösung durch eine heifse alkoholische Bleiacetatlösung ausgefällt und mit heifsem Weingeist ausgewaschen, besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $2C_{14}H_{10}O_{10}$, 5 PbO. Gegen Reagentien zeigt die Ellagengerb-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 258 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 35. — (3) Daselbst, 44. — (4) Die Schoten (Früchte des südamerikanischen Strauches Caesalpina coriaria) wurden kalt wiederholt mit Weingeist erschöpft, die dunkle Lösung durch Flanell geschlagen und bei mäfsiger Temperatur abdestillirt. Der syrupdicke Rückstand löste sich in einer gröfseren Menge Wasser unter Ausscheidung eines bräunlichen, nach dem Extrahiren mit heifsem Weingeist hellederfarbenen Absatzes von *Ellagsäure.* Die braune wässerige Lösung wurde mit Kochsalz gesättigt, wodurch sich fast alle Gerbsäure als amorphe, klebende Masse ausschied. Nach 12 Stunden wurde die Kochsalzlösung (welche Gallussäure enthielt) abgegossen, der Niederschlag in Wasser gelöst und wiederum mit Kochsalz ausgefällt und diese Operation drei- bis viermal wiederholt. Dann wurde die Fällung mit einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Wasser kalt ausgezogen, der filtrirte Auszug mehrmals mit Essigäther geschüttelt, der letztere bei mäfsiger Temperatur abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung mehrmals mit Aether geschüttelt. Nach Entfernung des anhängenden Aethers blieb die Flüssigkeit 24 Stunden verschlossen stehen, wurde dann filtrirt und neben Schwefelsäure gestellt.

säure keinen hervorragenden Unterschied; sie fällt Leim, Eiweifs, Alkaloïde und Brechweinstein, giebt mit essigs. Blei einen fahlgelben, mit essigs. Eisen einen fast schwarzen und mit essigs. Kupfer einen hellbraunen Niederschlag. Ihre hervorragendste Eigenschaft ist die leichte Überführbarkeit in *Ellagsäure*, von der sie sich nur durch die Elemente von 2 Mol. (1) Wasser unterscheidet. Erhitzt man ihre Lösung bei Gegenwart von möglichst wenig Luft in zugeschmolzenen Röhren im Kochsalzbade, so tritt schon nach 2 Stunden Trübung ein und nach mehreren Tagen hat sich ein starker brauner Niederschlag von Ellagsäure gebildet, welcher nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser und heifsem Weingeist ein hellgelbes Pulver darstellt. Auch die bei der Darstellung der neuen Säure erhaltene Ellagsäure kann erst während der Operation entstanden sein, da sie in solcher Menge durch Weingeist aus den Schoten nicht extrahirt sein konnte. Löwe ist geneigt anzunehmen, dafs die schon früher beim Erhitzen der Gallusgerbsäure mit verdünnten Säuren neben Gallussäure erhaltene Ellagsäure auf eine Verunreinigung der ersteren mit der Säure $C_{14}H_{10}O_{10}$ zurückzuführen sei; denn nach Seinen Beobachtungen liefere völlig reine Gallusgerbsäure keine Spur von Ellagsäure. Er hält es ferner für möglich, dafs die von Ihm (2) durch Behandlung der Gallussäure mit Silberoxyd, kohlens. Silber- und Arsensäure gewonnene Gerbsäure dieselbe, schon damals nach den Analysen vermuthete Formel $C_{14}H_{10}O_{10}$ besitze, womit ihre Bildung aus Gallussäure $C_{14}H_{12}O_{10}$ durch einen Oxydationsprocefs im Gegensatz zu der Annahme von Schiff (3), die Arsensäure wirke hier wasserentziehend, sich erkläre.

Nach O. Rembold (4) entsteht beim Erhitzen von *Ellagsäure* mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom zur schwachen Rothgluth ein neuer Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$, das *Ellagen*. Derselbe bildet blätterige, krystallinische Aggregate, schmilzt bei

(1) Löwe schreibt die Ellagsäure $C_{14}H_{6}O_{8}$. — (2) Jahresber. f. 1867, 446; f. 1868, 559. — (3) Jahresber. f. 1871, 628. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1494.

88°, beginnt bei 252° zu sieden und erreicht hierbei unter Röthlichwerden 295° (1). Das Ellagen ist in Eisessig, Benzol, Aether und heifsem Alkohol, minder in kaltem Alkohol löslich. Diese Lösungen fluoresciren nicht, wenn sie von dem rothen Körper (1) frei sind. Es beginnt im Wasserstoffstrom schon bei 60° in dünnen Blättchen zu sublimiren. Mit Chromsäure in Eisessig erwärmt liefert der neue Kohlenwasserstoff (der anfangs für Phenanthren gehalten wurde) nur eine sehr geringe Menge eines röthlichen, in Natriumdisulfit unlöslichen Körpers; eine Pikrinsäureverbindung war nach der Vorschrift von Gräbe (2) nicht zu erhalten. — Erwärmt man Ellagsäure in alkalischer Lösung 1½ bis 2 Stunden mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern nichts mehr heraus. Der ätherische Auszug liefert einen in Wasser leicht und einen darin, besonders bei Salzsäurezusatz, schwerer löslichen Körper. Der letztere bildet nach dem Umkrystallisiren farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln, die sich in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter lösen. Die wässerigen Lösungen werden an der Luft bald schmutzig verfärbt. Mit Eisenchlorid giebt der neue Körper eine anfangs grüne, dann hellweinrothe, endlich schmutzig bräunliche Färbung, weshalb Rembold ihn *Rufohydroellagsäure* nennt. Er schmilzt gegen 300° unter Zersetzung. Die Analyse führt je nach der beim Trocknen angewendeten Temperatur zu verschiedenen Resultaten, bei 160° annähernd zu $C_{14}H_8O_8$. Bei Gegenwart von Alkalien oxydirt sich der Körper leicht. Mit Acetylchlorid entsteht ein Acetylderivat. Der in Wasser lösliche Antheil des ätherischen Extractes wird an der Luft noch leichter zersetzt. Nach der Reinigung durch wiederholtes Ausziehen mit Aether stellt er einen blafsgelben krystallinischen

(1) Es entsteht hierbei ein zweiter dunkelrother (dem Ellagen polymerer?) Kohlenwasserstoff, welcher auch bei der Zinkstaubdestillation zuletzt in geringer Menge auftritt und zu einer durchscheinenden spröden Masse erstarrt, die bei 65 bis 70° erweicht und erst oberhalb 360° siedet. Trotzdem bestimmte Rembold die Dampfdichte des „Ellagens" nach Dumas im Oelbade bei 330° und erhielt eine *zu niedrige* Zahl (5·98 statt 6·16)! — (2) Jahresber. f. 1878, 393.

Körper dar, der mit Eisenchlorid eine schmutzig blafsbraune Reaction giebt. — Behandelt man den obigen ätherischen Auszug, der bald bräunlich wird, nochmals mit Natriumamalgam, so entsteht ein in blafs grünlichgelben, seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirender Körper, der sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht löst und mit Eisenchlorid eine blaue, später grüne Färbung giebt : die *Glaukohydroellagsäure*. Ihre Formel ist nach dem Trocknen bei 120° $C_{14}H_{10}O_7$. Durch Behandlung der Rufosäure mit Natriumamalgam läfst sie sich nicht gewinnen. — Der gröfsere Antheil der bei der Hydrürung der Ellagsäure entstehenden Körper läfst sich durch Aether nicht extrahiren. Ihre leichte Zersetzbarkeit vereitelte die Reindarstellung.

C. Liebermann und G. vom Rath (1) machten Mittheilung über *Anthracencarbonsäure*. Sie erhielten dieselbe durch Destillation des Kalisalzes der Anthracensulfosäure (durch Digestion von Anthracen mit Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt) mit entwässertem Blutlaugensalz und Kochen des spärlichen, orangegelben, beim Erkalten erstarrenden Destillates, welches noch Anthracen enthielt, mit alkoholischem Kali. Auf Zusatz von Salzsäure zu der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit fiel die Säure in gelben Flocken nieder, deren Menge höchstens 5 Proc. des Anthracens betrug. Zur Reinigung wurde sie in das leichtlösliche Baryumsalz übergeführt, wieder ausgefällt und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation aus Alkohol umkrystallisirt. Die *Anthracencarbonsäure* $C_{14}H_9 . CO_2H$ ist in Wasser unlöslich, in Benzol schwer, in Aether, Eisessig und Alkohol leichter löslich; aus letzterem krystallisirt sie bei allmählichem Erkalten der heifs gesättigten Lösung in hübschen gelben Nadeln, bei schnellerem Eindampfen dagegen fast amorph. Sie wird bei 220 bis 230° weich und schmilzt unregelmäfsig gegen 260° ohne Zersetzung. Bei höherer Temperatur sublimirt sie in orangegelben Nadeln. Sie zersetzt die Carbonate und bildet meist leicht lösliche Salze.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 246.

Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind amorphe schwachgelbliche Massen, die bei 130° der Formel $(C_{14}H_9 . CO_2)_2Ba$ und $(C_{14}H_9 . CO_2)_2Ca$ entsprechen. Das schwerer lösliche *Bleisalz* wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Bleiacetat in Flocken gefällt. Das Baryumsalz wird durch Kohlensäure nicht zersetzt, aber das Ammoniaksalz verliert beim Verdunsten seine Base. Die Lösungen der Säure und der Salze fluoresciren je nach der Reinheit grünlich bis blau. Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk oder ihres Kalk- oder Barytsalzes für sich entsteht Anthracen. Die beschriebene Anthracencarbonsäure ist mit der Säure von Gräbe und Liebermann (1) isomer. Sie unterscheidet sich von letzterer außer durch den Schmelzpunkt hauptsächlich durch ihr Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig, wobei sie nur wenig Anthrachinon liefert und im Uebrigen in *Anthrachinoncarbonsäure* $C_{14}H_7O_2 . CO_2H$ übergeht. Dieselbe ist in warmem Eisessig oder Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich und krystallisirt aus letzterem in stark glänzenden derben gelblichen Säulen, welche allmählich nachdunkeln. Sie schmilzt bei 282 bis 284°. Ihr *Baryt-* und *Kalksalz,* bei 130° getrocknet von der Zusammensetzung $(C_{14}H_7O_2 . CO_2)_2Ba$ und $(C_{14}H_7O_2 . CO_2)_2Ca$, ist schwerer löslich als das der Anthracencarbonsäure und scheidet sich beim Eindampfen krystallinisch aus, ersteres in mikroskopischen Nadeln, letzteres in Schuppen. Das *Bleisalz* fällt durch Bleiacetat. Die Säure giebt mit Zinkstaub und Kali eine der des Anthrachinons ähnliche Reaction. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie fast unzersetzt, bei stärkerem zerfällt sie in Anthrachinon und Kohlensäure, ebenso das Kalk- und Barytsalz. Sie ist vielleicht identisch mit der von Weiler (2) und Fischer (3) aus Methylanthracen erhaltenen Säure. Eine Anthrachinoncarbonsäure läßt sich auch direct aus der Anthrachinonsulfosäure durch das Nitril darstellen. Wie Liebermann und v. Rath das verschiedene Verhalten der

(1) Jahresber. f. 1869, 600. — (2) Jahresber. f. 1874, 428. — (3) Daselbst, 429.

isomeren Anthracencarbonsäuren durch ihre verschiedene Formulirung erklären, wolle man aus der Abhandlung ersehen.

Zur Darstellung von *Acetylsantonsäure* läfst F. Sestini (1) Santonsäure mit überschüssigem Acetylchlorid 6 Stunden am Rückflufskühler kochen, destillirt dann ab und verjagt den Rest des Acetylchlorids durch einen Luftstrom. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser, dann nach dem Trocknen noch einigemal mit kaltem Aether gewaschen. Man erhält so die Acetylsantonsäure $C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4$ als weifse Krystallmasse vom Schmelzp. 139 bis 140°, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Aether, leichter in siedendem und in Alkohol und sehr leicht in Chloroform löst. Aus letzterem Lösungsmittel kann man sie in grofsen prismatischen Krystallen erhalten, aus siedendem Aether in kleinen wohlausgebildeten Prismen. Die Krystalle wirken merklich auf das polarisirte Licht. Die Acetylsantonsäure zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Essigsäure und Santonsäure; mit Alkohol entsteht ein äthylirtes, unterhalb 100° schmelzendes Product. Im Oelbade auf 180 bis 200° erhitzt zerfällt sie in Essigsäure und Santonin :



$$C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4 = C_2H_3O\,.\,OH + C_{15}H_{18}O_3.$$

Der Aether, welcher zum Waschen der Acetylsantonsäure gedient hatte, hinterliefs kleine weifse Warzen von saurer Reaction und 126 bis 128° Schmelzp. Dieselben enthielten 24·24 Proc. Acetyl, hinterliefsen aber beim Waschen mit Wasser unter Verlust von Essigsäure Acetylsantonsäure und sind daher wohl nicht als Diacetylsantonsäure (= 24·71 Proc. Acetyl) anzusehen (2). Von dem Santonin selbst konnte Sestini mit Acetylchlorid kein Acetylderivat erhalten.

Nach A. Zagoumenny (3) giebt die von Limpricht und Schwanert (4) bei der Einwirkung von alkoholischer Kali-

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 121; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 821 (Corresp.). — (2) H. Schiff (in der angeführten Corresp.) bemerkt hierzu, dafs dieser Körper recht wohl eine lose Verbindung von Acetylsantonsäure mit Essigsäure sein könnte, für welche sich 28·5 Proc. Acetyl berechnen würden. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 265 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1870, 583.

lösung auf Desoxybenzoïn neben Toluylenhydrat erhaltene Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ Aether und Salze und kann ohne Zersetzung destillirt werden. Er schlägt dafür den Namen *Diäthylcarbobenzonsäure* vor. Beim Erhitzen derselben mit Kalihydrat auf 200 bis 210° entstehen unter Wasserstoffentwicklung Benzoësäure und Diäthylbenzoësäure. Durch Nitriren erhält man eine in langen flachen Nadeln krystallisirende Säure $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$, welche bei 155 bis 156° schmilzt und sich in 26 Th. Alkohol löst, und daneben eine harzige Masse; beide werden durch Zinn und Salzsäure reducirt. — Durch Anwendung einer Lösung von Kalihydrat in normalem Propylalkohol erhält man zwei *Dipropylcarbobenzonsäuren* $C_{20}H_{22}O_2$. Die eine krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 139° und löst sich in 5 Th. 95procentigem Alkohol; die andere krystallisirt in Oktaëdern, schmilzt bei 90° und löst sich in der halben Menge Alkohol. Die erstere liefert ebenfalls zwei Nitroproducte, ein krystallinisches $C_{20}H_{20}(NO_2)_2O_2$, welches bei 176° schmilzt und sich in 70 Th. Alkohol löst, und ein harziges; beide geben bei der Reduction basische Verbindungen von der Zusammensetzung des Chinins. Die oktaëdrische Säure liefert beim Nitriren keine krystallinische Verbindung. — Isopropylalkohol und Kalihydrat wirken auch bei 175° nicht auf Desoxybenzoïn ein. Dagegen erhält man mit Isobutylalkohol bei 140 bis 142° die *Diisobutylcarbobenzonsäure* $C_{22}H_{26}O_2$ (rhombische, bei 148° schmelzende, in 20 Th. siedendem Alkohol lösliche Blättchen) und mit Amylalkohol bei 134 bis 138° die *Diamylcarbobenzonsäure* $C_{24}H_{30}O_2$ in dünnen langen, bei 160° schmelzenden Nadeln, die sich in 28·5 Th. Alkohol lösen.

Atralinsäure nennt E. Paternò (1) eine Säure, welche sich in der *Lecanora atra panormitata*, wie es scheint gemischt mit Usninsäure, findet und durch Aether ausgezogen wird. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol und krystallisirt in glänzenden, lichtgelben Blättchen, welche gegen 91° schmelzen.

(1) In der S. 612 angeführten Abhandlung.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{16}H_{18}O_5$, wonach sie ein Homologes der Decarbousninsäure (1) wäre.

H. Salkowski (2) machte vorläufige Mittheilung über eine angefangene Untersuchung der *Usninsäure*. Zur Darstellung diente Usnea barbata Fr. (florida, Hoffm.), welche von beigemischten anderen Flechten so viel als irgend möglich befreit wurde. Die Gewinnung der Säure geschah durch Ausziehen mit Kalkmilch (wobei unabhängig von der sehr verschiedenen Jahreszeit des Einsammelns 2 bis 3 Proc. der Flechte an roher Säure erhalten wurden), ihre Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, oder auch nach Stenhouse (3) vermittelst Aetznatron und Essigsäure. Die Säure schmolz bei 193 bis 195° und enthielt weniger Kohlenstoff und bedeutend weniger Wasserstoff (fast 1 Proc.) als die gangbare Formel $C_{18}H_{18}O_7$ erfordert. Salkowski macht darauf aufmerksam, dafs *sämmtliche* bisher veröffentlichte Analysen der Usninsäure *weniger* Wasserstoff ergeben haben, als die obige Formel verlangt (4). Die Analyse des *Kalium-*, *Natrium*, *Baryum-* und *Strontiumsalzes* führte zu Zahlen für das Aeq. der Säure, welche von 329·7 bis 347·1 schwanken. Die Usninsäure bildet noch eine zweite Reihe von Salzen, welche doppelt so viel Metall enthalten, wie die der ersten. Eines derselben, das *Calciumsalz*, ist schon von Stenhouse beobachtet. Dieses, sowie ein entsprechendes *Baryum-* und *Strontiumsalz* scheidet sich in verwachsenen mikroskopischen Blättchen aus, wenn man eine Lösung von Usninsäure in Kalk-, Baryt- u. s. w. Wasser anhaltend kocht. Sie unterscheiden sich von den Salzen der ersten Reihe wesentlich durch ihre gelbe Farbe. In reinem Zustande sind sie kaum zu erhalten. — Die Usninsäure zeichnet sich vor anderen Flechtensäuren durch ihre

(1) Vgl. S. 613. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1459. — (3) Jahresber. f. 1870, 870. — (4) Es ist mir damals entgangen, dafs die Carbousninsäure von Hesse (Jahresber. f. 1866, 661) im Schmelzpunkt und Zusammensetzung vollständig mit der von mir untersuchten Säure übereinstimmt. S.

Beständigkeit aus. Bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali wird sie jedoch zersetzt und liefert hierbei aufser Kohlensäure und Essigsäure eine Säure, welche sich von der Usninsäure durch ihre Farblosigkeit und Leichtlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Benzol, selbst siedendem, fast unlöslich, in Chloroform schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche Krystallwasser (annähernd 1 Mol.) enthalten. Sie schmilzt bei etwa 197° unter beginnender Zersetzung und entspricht der Formel $C_9H_{10}O_4$ oder $C_9H_8O_4$. Ihre wässerig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösungen der Säure in Alkalien und alkalischen Erden färben sich an der Luft äufserst rasch durch Sauerstoffaufnahme dunkel. Silberlösungen reducirt sie schnell. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung färbt sich diese tiefgrün; ein Theil der Säure geht dabei in eine Substanz über, welche im reinen Zustande farblose, bei 147° schmelzende Nadeln darstellt (wahrscheinlich der Aethyläther). Erhitzt man die neue Säure vorsichtig im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, so bildet sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle ein gelbes, z. Th. aus langen Nadeln bestehendes Sublimat. Dasselbe behält seine gelbe Farbe auch bei der weiteren Reinigung bei. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man diese Substanz in glänzenden, gelben mehrere cm langen Nadeln vom Schmelzpunkt 176°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, fast unlöslich in Wasser. In ätzenden Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren, auch durch Kohlensäure, wieder amorph gefällt. Letzteres Verhalten kann zur Trennung von beigemischter noch unveränderter Säure dienen; oder man behandelt hierzu die zuvor in amorphen Zustand übergeführte Substanz mit kleinen Mengen von Sodalösung. Die Analyse läfst zwischen den Formeln $C_8H_{10}O_2$ und $C_8H_8O_2$ die Wahl; jedenfalls scheint die Substanz aus der oben beschriebenen Säure durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid zu entstehen (dessen Bildung nachgewiesen wurde).

E. Paternò (1) hat eine ausführlichere Untersuchung der *Usninsäure* veröffentlicht. Als Material diente *Zeora sordida var.* Dieselbe lieferte bei der Behandlung mit Kalkmilch nur 4 Proc. rohe Säure, bei der Erschöpfung mit Chloroform dagegen 9 Proc. und ebenso bei der Extraction mit Aether 9 und selbst 10 Proc. Das letztere Verfahren hat aufserdem den Vortheil, dafs der Aether noch andere, in der Flechte in sehr geringer Menge vorkommende Substanzen auszieht, während andererseits die aus dem ätherischen Auszug auskrystallisirende Säure so rein ist, dafs es nur noch einer Waschung mit Alkohol bedarf, um sie von den letzten Spuren eines Harzes zu befreien. Die so erhaltene Säure schmilzt auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder Essigsäure in der Regel zwischen 195 und 197°, oft auch noch tiefer und nur mitunter gegen 200° (2). Oberhalb 200° zersetzt sie sich unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Bei der Analyse verbrennt sie schwierig; die erhaltenen Zahlen passen besser zu der Formel $C_{18}H_{16}O_7$, als zu der gebräuchlichen Formel $C_{18}H_{18}O_7$ (3). Die Usninsäure löst sich schwer in wässerigem Ammoniak, viel leichter in Alkalien und alkalischen Erden; diese Lösungen haben eine hellgelbe Farbe und erhalten sich bei gewöhnlicher Temperatur, werden aber beim Erwärmen leicht braun (4). Eine Mischung von Alkohol und Anilin löst in der Wärme reichlich Usninsäure auf; beim Erkalten scheiden sich platte Nadeln oder dicht vereinigte Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem

(1) Atti della Reale Accademia dei Lincei [2] 3 (1876); vorläufige Ankündigung Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1359 (Corresp.). — (2) Paternò erklärt diefs dadurch, dafs die Usninsäure sich schon unterhalb des Schmelzpunktes, sowie durch einige Lösungsmittel etwas verändert; Er hält es für wahrscheinlich, dafs auch Hesse's Carbousninsäure vom Schmelzpunkt 195·4° (Jahresber. f. 1866, 661) gewöhnliche Usninsäure sei. — (3) Auch Paternò weist darauf hin, dafs alle bisher ausgeführten Analysen zu wenig Wasserstoff für die Formel $C_{18}H_{18}O_7$ gegeben haben (vgl. den vorhergehenden Artikel). — (4) Dafs eine Lösung von Usninsäure in Kalilauge an der Luft *nicht roth* wird (wie Knop angab), habe auch ich betont (in der im vorhergehenden Artikel besprochenen Mittheilung). *S.*

Alkohol bei 141 bis 142° schmelzen und ohne Zweifel *usnins. Anilin* darstellen. Durch Erhitzen von Usninsäure mit Anilin auf 150° in geschlossenen Röhren entsteht eine braune zähe Flüssigkeit. Kochende Salzsäure vom spec. Gew. 1·1 läfst die Usninsäure unverändert, rauchende zersetzt sie unter Bildung einer kohligen Substanz. Ebenso wirkt warme concentrirte Schwefelsäure. Brom wirkt auf eine Lösung von Usninsäure in Chloroform ohne merkliche Erwärmung, aber unter Gasentwicklung; setzt man so viel Brom zu, bis in der Kälte keine Reaction mehr stattfindet und läfst dann freiwillig verdunsten, so bleibt eine schwarze bituminöse Substanz zurück. Bei der Oxydation der Usninsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde aufser Essigsäure kein weiteres Product aufgefunden. Bei der trockenen Destillation der Usninsäure wurde kein bestimmtes Product erhalten, aber die Bildung eines pfeffermünzartig riechenden Oeles beobachtet. Acetylchlorid verändert die Usninsäure unter gewöhnlichen Bedingungen nicht, verkohlt sie aber bei 100°. Essigsäureanhydrid löst beim Kochen grofse Mengen von Usninsäure und scheidet sie beim Erkalten schön krystallisirt aus; bei längerem Kochen scheinen anderweitige Körper zu entstehen. Wohl charakterisirte Zersetzungsproducte wurden nur durch Einwirkung von Alkohol und von Kali erhalten. — 1. *Einwirkung von Alkohol.* Erhitzt man Usninsäure mit dem 3 bis 4fachen Gewicht Alkohol 3 bis 4 Stunden auf 150°, so verwandelt sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure in eine neue Säure, die *Decarbousninsäure* $C_{15}H_{16}O_5$. Dieselbe findet sich in den erkalteten Röhren entweder auskrystallisirt, oder wird durch Einengen des Röhreninhaltes erhalten. Sie wird zur Entfernung von etwas braunem Harz mit kaltem Aether gewaschen und dann einigemal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei etwa noch vorhandene Usninsäure ungelöst bleibt. Letztere kann man auch entfernen, indem man das Rohproduct in kaltem wässerigem Ammoniak löst und die sehr veränderliche Lösung sogleich mit einer Säure ausfällt. Die Decarbousninsäure bildet eine sehr leichte, weiche Masse, welche aus langen dünnen, seideglänzenden Nadeln besteht. Sie ist

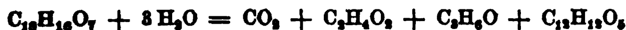
von hellgelber Farbe, wird aber im feuchten Zustande an der Luft leicht gelbroth. Sie schmilzt bei 175°, zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlung und verbrennt bei der Analyse sehr schwierig. Sie löst sich wenig in kochendem Wasser und in Aether, sehr leicht in kochendem Alkohol; die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Ihre Lösung färbt Eisensalze nicht. Erhitzt man Decarbousninsäure mit Alkohol in einem geschlossenen Rohr auf 200°, so verwandelt sie sich ohne Gasentwicklung in eine amorphe, leicht schmelzbare Substanz, welche Eisensalze färbt. Wasser scheint bei 200° ähnlich zu wirken. Von Acetylchlorid wird Decarbousninsäure nicht angegriffen. Salpetersäure löst sie unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Oxalsäure. Ihre Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft schnell roth und dann braun, auch ihre (fast farblose) Lösung in Alkalihydraten ist sehr veränderlich. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme leicht. Kocht man sie mit einem Ueschufs derselben, so lange noch Reduction stattfindet, so erhält man ein rothbraunes Filtrat, welches mit Salpetersäure einen amorphen, flockigen, braunrothen Niederschlag giebt, der bei 230° noch nicht schmilzt. Derselbe löst sich in Alkohol reichlich zu einer schön rothen Flüssigkeit, welche ebenso wie die alkalische Lösung durch nascirenden Wasserstoff leicht entfärbt wird. Die Decarbousninsäure bildet sich aus der Usninsäure auch beim Erhitzen mit Methyl- oder Allylalkohol und wie es scheint mit Wasser. Hieraus folgt, dafs sich der Alkohol selbst an der Reaction nicht betheiligt; Paternò stellt für dieselbe folgende Gleichung auf:



$$C_{18}H_{16}O_7 + 2\,H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + C_{15}H_{16}O_5$$

hat aber die Essigsäure bisher nicht nachgewiesen. — 2. *Einwirkung von Kali.* Die Bedingungen, unter denen Usninsäure mit alkalischen Substanzen wohl definirte Producte liefert, sind schwierig zu treffen. Erhitzt man sie in einer zugeschmolzenen Röhre mit Barytwasser, so erhält man eine braunrothe Lösung, welche sich in Berührung mit der Luft augenblicklich intensiv blau oder grün färbt. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie nur

bituminöse Substanzen (1). Dagegen erhielt Paternò eine wohlcharakterisirte Säure, die *Pyrousninsäure*, indem Er Usninsäure (100 g) mit einer Lösung von Kalihydrat (250 g) in Wasser (250 g) $^1/_4$ Stunde kochen liefs. Der Kolben, durch welchen beständig Wasserstoffgas strich, war mit einem Kühler verbunden, in welchem sich während der angegebenen Zeit 50 g Destillat condensirten. Die erhaltene braune Lösung (welche sich bei Luftzutritt unter rapider Sauerstoffaufnahme sofort tief grün oder blau färbt) wird nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich nur etwas braune theerige Masse abscheidet, filtrirt und das schön gelbe Filtrat wiederholt mit Aether geschüttelt. Dieser hinterläfst beim Verdunsten die neue Substanz als grünlichgelbe Krystallmasse, mit einer beträchtlichen Menge Essigsäure imprägnirt. Man reinigt sie durch Abpressen, Waschen mit Aether und mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol oder kochendem Wasser. Die Pyrousninsäure krystallisirt aus diesen Medien in dünnen Blättchen oder glänzenden flachen Nadeln, welche bei 195° schmelzen, aber schon unterhalb dieser Temperatur sich unter Bildung eines krystallinischen Sublimates zu zersetzen anfangen. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, sowie, wenn rein, in Kali zu einer farblosen Flüssigkeit, welche letztere sich an der Luft schnell prächtig grün und erst nach einigen Stunden braun färbt; diese Reaction ist charakteristisch. Ihre ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat viel leichter und schneller als die Decarbousninsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, sondern eine gelbrothe Fällung. Die Formel der Pyrousninsäure ist $C_{12}H_{12}O_5$ und sie bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung :



$$C_{18}H_{16}O_7 + 3\,H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + C_3H_6O + C_{12}H_{12}O_5$$

oder auch aus vorübergehend entstehender Decarbousninsäure :



$$C_{15}H_{16}O_5 + H_2O = C_3H_6O + C_{12}H_{12}O_5.$$

Das Aceton (C_3H_6O) wurde in dem bei der Darstellung erhal-

(1) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

tenen Destillat nachgewiesen. Um das oben erwähnte Sublimat zu gewinnen, erhitzt man Pyrousninsäure in einem Wasserstoffstrome. Es schmilzt bei 175°, ist viel weniger in Wasser löslich, als die Säure, giebt aber mit Kali ebenfalls eine sich an der Luft grün färbende Lösung. Wird die Usninsäure mit der Kalilösung nicht gekocht, sondern nur eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so hat die erhaltene Säure, obwohl von fast derselben Zusammensetzung, etwas andere Eigenschaften, als die Pyrousninsäure. Sie bleibt beim Ansäuern der Lösung nicht gelöst, sondern fällt als reichlicher flockiger gelber Niederschlag. Ihre alkalische Lösung verändert sich leicht, färbt sich aber an der Luft nicht grün. Sie giebt mit Eisensalzen keinen Niederschlag, sondern eine dunkle Färbung. Sie schmilzt niedriger als Pyrousninsäure und giebt ein Sublimat, welches schon bei 160° schmilzt und dessen alkalische Lösung sich ebenfalls an der Luft nicht grün färbt.

Sulfosäuren der Fettreihe.

W. Ramsay (1) findet die *äthylunterschwefligs. Salze* viel leichter zersetzlich, als sie Bunte (2) beschreibt. Das *Silbersalz* bildet einen Niederschlag, der sich in wenigen Minuten unter Bildung von Schwefelsilber schwärzt. Ebenso verhält sich das *Quecksilbersalz*. Fügt man das Natriumsalz zu Chlorbaryum, so tritt in einigen Stunden Zersetzung in Chlornatrium, dithions. Baryum und Aethyldisulfid ein. Selbst das Natriumsalz zerfällt in wenigen Wochen. Bei der Destillation des letzteren mit Phosphorchlorid und Rectification des Destillats erhielt Ramsay aufser Phosphoroxychlorid und Aethyldisulfid geringe Mengen einer unterhalb 108° siedenden Flüssigkeit, welche mit Wasser Phosphorsäure und Salzsäure liefert, aber keine Schwefelsäure, also entgegen der Angabe von Spring (3) kein Sulfurylchlorid enthielt.

(1) Chem. Soc. J. [2] **13**, 687. — (2) Jahresber. f. 1874, 201. — (3) Jahresber. f. 1874, 202.

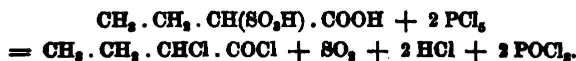
Eine Anzahl vergeblicher Versuche, nach Strecker's Verfahren aus isäthions. Ammoniak Taurin zu gewinnen, veranlafste E. Erlenmeyer und F. Carl (1), eine Verunreinigung des damals verarbeiteten Ammonsalzes mit *äthions. Ammoniak* anzunehmen und dieser letzteren Verbindung die Umwandlung in *Taurin* zuzuschreiben. — Dafs überhaupt das mit Kohlenstoff verbundene Radical -O-SO_2 . ONH_4 durch die Gruppe NH_2 ersetzbar sei, wurde zunächst bewiesen durch die Bildung von *schwefels. Aethylamin* beim Erhitzen von äthylschwefels. Kali (oder Baryt) mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 120°. Diese Reaction soll auch zur Darstellung von Aethylamin in gröfseren Mengen sehr gut geeignet sein. — Da sich Magnus' Methode zur Darstellung der Aethionsäure als sehr umständlich und unsicher bewies, so versuchten Erlenmeyer und Carl diese Säure durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf *Isäthionsäure* zu erhalten. Es wurde isäthions. Baryt mit der berechneten Menge Schwefelsäure zusammengerieben, mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit kohlens. Baryt gesättigt. Das gewonnene Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser angerührt, vom ausgeschiedenen schwefels. Baryt abfiltrirt, wieder eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis sich kein Baryumsulfat mehr abschied. Aus der Gesammtmenge des letzteren ergab sich, dafs etwa $^1/_6$ der angewendeten Isäthionsäure nicht in Aethionsäure übergeführt worden war.

Der ausführlicheren Mittheilung von W. Hemilian (2) über *Sulfobuttersäuren* (3) entnehmen wir zur Ergänzung des früheren Berichtes das Folgende. Zur Darstellung der α-Sulfobuttersäure übergiefst man in einer Retorte 100 g Gährungsbuttersäure mit 120 g SO_3HCl (4) und unterstützt die nach

(1) N. Rep. Pharm. 1878, 28, 428. — (2) Ann. Chem. 176, 1. — (3) Jahresber. f. 1878, 655. — (4) Man stellt die *Chlorschwefelsäure* SO_3HCl nach Hemilian am besten dar durch Vermischen von 800 g mäfsig rauchender Schwefelsäure und 225 g Phosphorpentachlorid. Man erhält 820 g zwischen 150 und 158° siedenden Chlorids.

einiger Zeit nachlassende Reaction durch Erwärmen im Oelbade, zuletzt bis 150°. Entweicht kein Salzsäuregas mehr, so verdünnt man mit Wasser und destillirt die unverbundene Buttersäure ab. Der stark gefärbte Retortenrückstand wird anhaltend mit Bleioxyd gekocht. Es gelingt hierdurch, die gröfste Menge des Farbstoffs abzuscheiden. Man filtrirt und fällt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff, wodurch schon eine hellgelbe Lösung erzielt wird. Man sättigt abermals mit Bleioxyd und zersetzt mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird dann in das Baryumsalz übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Die aus den Laugen erhaltenen Krystallisationen erwiesen sich als völlig identisch, woraus hervorgeht, dafs bei der Einwirkung von SO_3HCl auf Buttersäure nur *eine* Sulfobuttersäure entsteht. — Die Eigenschaften der freien Säure sind schon früher beschrieben. *Baryumsalz* $C_4H_6BaSO_5 + 2H_2O$; rhombische Blättchen. Verliert das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure, wird noch bei 200° nicht zersetzt. 100 Th. Wasser lösen bei 16° 7·11 Th. wasserfreies Salz, wässeriger Alkohol nur Spuren. Das *Calciumsalz* $C_4H_6CaSO_5 + 2H_2O$ scheidet sich aus der wässerigen Lösung in warzigen Massen, aus der mit dem gleichen Volum Aether vermischten Lösung in 50procentigem Alkohol in feinen, zolllangen, zu grofsen Halbkugeln vereinigten Nadeln ab. Diefs Verhalten ist für die α-Sulfobuttersäure charakteristisch. Das *Silbersalz* $C_4H_6Ag_2SO_5$ wird durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol als weifser, amorpher, bald krystallinish werdender Niederschlag erhalten. Im Vacuum bei Lichtabschlufs krystallisirt es in grofsen glänzenden quadratischen Prismen, welche sich sternförmig an die Gefäfswände ansetzen. Es zersetzt sich bei 140°, die wässerige Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das *Zinksalz* $C_4H_6ZnSO_5 + 5H_2O$, anfangs amorph, krystallisirt bei längerem Stehen in grofsen vierseitigen Prismen. Es verliert bei 180° 4 Mol. Wasser, das letzte Mol. erst über 200° unter Zersetzung. *Kupfersalz* $C_4H_6CuSO_5 + 4H_2O$; amorpher blaugrüner Firnifs oder kleine smaragdgrüne Warzen oder, durch Alkohol gefällt, ein hellblauer Niederschlag. Das letzte Mol. Krystallwasser entweicht erst über 200° unter Zersetzung. Das

Bleisalz $C_4H_6PbSO_5 + 2H_2O$ fällt durch Alkohol als amorpher Niederschlag. Das *Magnesium-*, *Natrium-* und *Ammoniumsalz* sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren gar nicht oder nur sehr undeutlich. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in halbkugeligen kleinen Warzen. Durch Alkohol und Salzsäuregas konnte der Aether *nicht* erhalten werden. Erwärmt man die Säure oder das Baryumsalz mit 2 Mol. Phosphorchlorid, so entsteht schweflige Säure und Chlorbuttersäurechlorid:



$$CH_3 . CH_2 . CH(SO_3H) . COOH + 2 PCl_5$$
$$= CH_3 . CH_2 . CHCl . COCl + SO_2 + 2 HCl + 2 POCl_3.$$

Giefst man das vom Phosphoroxychlorid befreite Destillat in Alkohol, so fällt *α-Chlorbuttersäureäther* $CH_3 . CH_2 . CHCl . CO . OC_2H_5$ als bei 154 bis 158° siedendes Oel aus (1). Eine Oxybuttersäure konnte durch Schmelzen der Sulfobuttersäure mit Kali *nicht* dargestellt werden. Durch dreistündiges Erhitzen von sulfobutters. Baryum mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid wurden nur unbedeutende Mengen *Disulfopropiolsäure* erhalten (2). — Aus Butyramid (3) erhielt Hemilian beim Erhitzen mit dem $^3/_2$fachen Gewicht rauchender Schwefelsäure, abweichend von Angaben Hofmann's und Buckton's (4), eine mit der oben beschriebenen Sulfobuttersäure identische Säure; die Mutterlaugen des Baryumsalzes enthielten *Disulfopropiolsäure*.

Aromatische Sulfosäuren.

L. Barth und C. Senhofer (5) ist es gelungen, die Abweichungen Ihrer Resultate, bezüglich der aus der *Benzoldisulfo-*

(1) *β-Chlorbuttersäureäther* siedet nach Hemilian bei 153 bis 157°. — (2) Nach Baumstark (Jahresber. f. 1866, 285) soll schon bei der Einwirkung von SO_3HCl auf Buttersäure *nur* Disulfopropiolsäure entstehen. — (3) Dieser Bericht, Amide. — (4) Jahresber. f. 1856, 516. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 754 u. 1477.

säure entstehenden *Benzoldicarbonsäure* von denen Garrick's und Fittig's (1) vollständig aufzuklären. Sie fanden, daſs beim Erhitzen von Benzolsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure zwei verschiedene Benzoldisulfosäuren entstehen, deren relative Menge von der Zeitdauer des Erhitzens und der angewendeten Temperatur abhängig ist. Erhitzt man Benzolmonosulfosäure mit dem gleichen Vol. rauchender Schwefelsäure in einer aufrecht stehenden Retorte etwa eine Stunde lang, bis man das Auftreten weiſser Dämpfe wahrnimmt, so entsteht fast nur *Metabenzoldisulfosäure*. Neutralisirt man die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure mit kohlens. Kali und concentrirt, so erhält man eine Reihe von Krystallisationen ein und desselben Kalisalzes, welches beim Umkrystallisiren über halbzolllange vierseitige Prismen bildet. Die aus demselben mit Hülfe von Schwefelsäure, Alkohol und Aether isolirte Säure zeigt nach einigen Tagen Krystallansätze, ohne jedoch selbst nach Wochen ganz fest zu werden. Sie ist ungemein zerflieſslich und entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_6H_4(SO_3H)_2 + 2^1/_2 H_2O$, bei 135° : $C_6H_4(SO_3H)_2 + {}^1/_2 H_2O$. Das *Kalisalz* $C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und wird erst bei 230° wasserfrei. Das *Barytsalz*, lufttrocken $C_6H_4(SO_3)_2Ba + 2 H_2O$, bildet concentrisch gruppirte feine Prismen mit stumpfen Spitzen. Es ist ziemlich leicht löslich und verliert das Krystallwasser bei 150°. *Kalksalz*, lufttrocken $C_6H_4(SO_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$; feine, farblose, leicht lösliche Nadeln, die bei 150° wasserfrei werden. *Kupfersalz* $C_6H_4(SO_3)_2Cu + 6 H_2O$; sehr feine und sehr leicht lösliche grüne Nadeln, welche bei 140° $5 H_2O$ verlieren, das letzte Mol. erst bei 230°. *Bleisalz* $C_6H_4(SO_3)_2Pb + 1^1/_2 H_2O$; lange, leicht lösliche Nadeln, bei 160° ihr Wasser verlierend. *Zinksalz* $C_6H_4(SO_3)_2Zn + 4 H_2O$; flache, sehr leicht lösliche Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei. Das *Silbersalz* $C_6H_4(SO_3Ag)_2$ bildet farblose Krystallwarzen. Das durch Destillation des Kalisalzes mit dem gleichen Gewicht reinen Cyankaliums dargestellte

(1) Jahresber. f. 1874, 676.

Metadicyanbenzol (1) stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine farblose und vollständig geruchlose Nadeln dar. Am reinsten erhält man es durch vorsichtige Sublimation, aber auch dann stets in kleinen unansehnlichen Krystallen (Unterschied von Paradicyanbenzol). Das sublimirte schmilzt bei 160 bis 161°. Es löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser, etwas mehr in heifsem Alkohol. Beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilösung liefert es Isophtalsäure. — Das Resultat bleibt im Wesentlichen unverändert, wenn das Erhitzen der Benzolsulfosäure mit Schwefelsäure auch länger dauert; die letzten Krystallisationen enthalten dann Beimengungen von Parabenzoldisulfosäure, wie die Zersetzungsproducte lehren. Nur wenn man das Abdestilliren aus der Retorte fortsetzt, bis die Masse ganz schwarz, wie theerig, geworden ist, grofse Mengen von schwefliger Säure und höchst unangenehm riechenden flüchtigen Producten entweichen, erhält man vorzugsweise *Parabenzoldisulfosäure*, deren Kalisalz weniger leicht und schön krystallisirt und schwieriger rein zu erhalten ist, als das Metasalz. Auch ist die Ausbeute beträchtlich geringer. Aber selbst in diesem Falle findet sich noch die Metasäure vor, denn die letzten Krystallisationen geben beim Destilliren mit Cyankalium unter den Reactionsproducten Metadicyanbenzol. — Barth und Senhofer wollen die Kalischmelze zur Ortsbestimmung nicht ganz verwerfen. Gewisse Producte scheinen sich hierbei allerdings mit Vorliebe zu bilden, so Resorcin und ferner *Gallussäure*, welche Sie nicht nur aus Dijodsalicylsäure, sondern auch aus Dijodparaoxybenzoësäure, Bromprotocatechusäure und Monobromdioxybenzoësäure erhielten. Wie es scheint gelingt es, in der Parabenzoldisulfosäure bei sehr vorsichtigem Schmelzen mit Kali nur *eine* Sulfogruppe durch Hydroxyl zu ersetzen.

E. Nölting (2) hat die in Gemeinschaft mit V. Meyer (3) angefangene Untersuchung, deren nächster Zweck die Darstellung

(1) Die Ausbeute an nicht gereinigtem Product betrug bei sorgfältigem Arbeiten etwa 15 Proc. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1110. — (3) Jahresber. f. 1874, 677.

einer isomeren *Benzoldisulfosäure* war, weiter fortgesetzt. Natriumamalgam entzieht der wässerigen Lösung von brombenzoldisulfos. Baryum oder Blei sogleich Brom, doch erfolgt die vollständige Entbromung sehr schwer. Am besten trägt man das Amalgam allmählich in die auf 40 bis 45° erwärmte Lösung ein und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Das entstandene benzoldisulfos. Natrium konnte nicht frei von anorganischen Salzen erhalten werden und wurde daher direct den beiden Reactionen, Destillation mit entwässertem Blutlaugensalz und Schmelzen mit Kalihydrat, unterworfen. Die erstere lieferte reine Isophtalsäure, die letztere Resorcin. Da die einheitliche, aus Brombenzol entstehende Brombenzolsulfosäure nach den Angaben von Irelan (1) und Barth und Senhofer (2), welche Nölting bestätigt fand, reine Terephtalsäure liefert und ebenso nach Seinen Versuchen die reine *Chlorbenzolsulfosäure*, beide Säuren aber nach anderen Uebergängen der Parareihe angehören, so ist Er geneigt, die Cyankaliumdestillation für eine normal verlaufende Reaction anzusehen. Die obige Benzoldisulfosäure wäre demnach als *Metabenzoldisulfosäure* anzusprechen.

Auch V. Meyer und W. Michler (3) haben schon vor der Veröffentlichung der im vorigen Artikel besprochenen Abhandlung mitgetheilt, daſs Sie durch Destillation des Kalksalzes roher Benzoldisulfosäure mit entwässertem Blutlaugensalz ein Nitril erhalten haben, welches beträchtliche Mengen von *Isophtalsäure* neben geringeren von *Terephtalsäure* lieferte. R. Fittig (4) und L. Barth (5) knüpften hieran Bemerkungen, auf welche wir hier nur hinweisen können. Ferner hat W. Egli (6) ebenfalls auf demselben Wege ein Gemenge beider Dicarbonsäuren erhalten, jedoch im entgegengesetzten relativen Verhältniſs. Egli stellte die Benzoldisulfosäure mit Vortheil durch Einleiten von Benzoldämpfen in auf 240° erhitzte Schwefelsäure dar, die sich in einer mit absteigendem Kühler versehenen Re-

(1) Jahresber. f. 1869, 617. — (2) Jahresber. f. 1874, 676. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 672. — (4) Daselbst, 755. — (5) Daselbst, 858. — (6) Daselbst, 817.

torte befand. Es tritt eine lebhafte Reaction ein, wiewohl ein großer Theil des Benzols unverändert abdestillirt. Es ist darauf zu achten, daſs die Temperatur nicht über 250° steigt, denn bei 253° tritt Aufschäumen und Verkohlung der Masse ein.

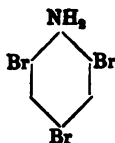
Um neue Anhaltspunkte zur Feststellung der *Constitution der Benzolsulfosäuren* zu gewinnen, erhitzte E. Nölting (1) das bei 51° schmelzende Chlorid der *Chlorbenzolsulfosäure* (aus Monochlorbenzol) im zugeschmolzenen Rohr mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid 10 bis 12 Stunden auf 200 bis 220°. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen erstarrt nach Zersetzung des $SOCl_2$ und $POCl_3$ zu einem harten Kuchen von *Paradichlorbenzol.* Nach dem Kochen mit alkoholischem Kali zur Zersetzung etwa unangegriffenen Chlorids, Ausfällen mit Wasser und Fractioniren siedete dasselbe bei 172 bis 174° und schmolz bei 53°. Mit rauchender Salpetersäure lieferte es ein bei 54° schmelzendes Nitroproduct. Die Reaction verläuft nach der Gleichung


$$C_6H_4ClSO_2Cl + PCl_5 = C_6H_4Cl_2 + POCl_3 + SOCl_2$$

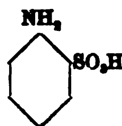
und ist wohl so aufzufassen, wie nach Michaelis (2) die Reaction zwischen Benzolsulfochlorid und Phosphorchlorid. Dafür spricht, daſs, wie Nölting fand, $C_6H_4BrSO_2Cl$ von Brom bei 200 bis 220° in analoger Weise zersetzt wird, obwohl keineswegs glatt, da sich nur wenig *Dibrombenzol* (Schmelzp. 82 bis 84°) bildete. Erhitzt man $C_6H_4ClSO_2Cl$ mit einem *Ueberschuſs* von Phosphorchlorid, so erhält man neben Dichlorbenzol höhere Substitutionsproducte (3). — Nölting schlieſst nun folgendermaſsen. Von den drei isomeren Amidobenzolsulfosäuren geben zwei, nämlich die Sulfanilinsäure und die γ-Säure von Limpricht (4), mit Brom behandelt das Tribromanilin, welches nach Körner (5) die Constitution 1, 2, 4, 6 hat, sie müssen folglich NH_2

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 819 (Corresp.) und 1091. — (2) Jahresber. f. 1872, 587. — (3) Ganz wie freies Chlor scheint sich übrigens PCl_5 selbst bei hoher Temperatur nicht zu verhalten. Monochlorbenzol blieb bei mehrtägigem Erhitzen mit viel PCl_5 auf 220° und zuletzt auf 250° fast vollständig unverändert. — (4) Dieser Bericht S. 688. — (5) Dieser Bericht S. 299.

und SO_3H in den Stellungen 1, 2 und 1, 4 enthalten, wie aus folgenden Formeln hervorgeht :







Nun entsteht aus der Sulfanilsäure durch Diazotiren u. s. w. eine mit der obigen identische Chlorbenzolsulfosäure, welche wie diese in Paradichlorbenzol überführbar ist. Folglich kommt der Sulfanilsäure die Stellung 1, 4 (1), der γ-Säure von Limpricht die Stellung 1, 2 und somit der α-Säure 1, 3 zu, da die β-Säure mit der Sulfanilsäure identisch ist. Mit Berücksichtigung der leichten Bildung von Brenzcatechin aus der sog. Metaphenolsulfosäure und der Bildung von Parachlorphenol und Paradichlorbenzol (2) sowie von Chinon (3) aus der sog. Paraphenolsulfosäure gelangt Nölting zu nachstehender Tabelle :

(1) Für welche auch die Bildung von Chinon spricht [Meyer u. Ador, Jahresber. f. 1870, 516; vgl. auch (3)]. — (2) Kekulé, Jahresber. f. 1873, 664. — (3) Schrader, dieser Bericht, Phenolsulfosäuren.

Ortho- (1,2) Reihe	Meta- (1,3) Reihe	Para- (1,4) Reihe
γ-Nitrobenzolsulfosäure (Limpricht).	α-Nitrobenzolsulfosäure (Laurent, Schmitt, Limpricht).	β-Nitrobenzolsulfosäure.
γ-Amidobenzolsulfosäure (Limpricht und Berndsen).	α-Amidobenzolsulfosäure (Schmitt, Limpricht und Berndsen).	Sulfanilsäure.
Sog. Phenolmetasulfosäure.		Sog. Phenolparasulfosäure.
γ-Brombenzolsulfosäure (Limpricht und Berndsen). *Amid* : Schmelzp. 186°.	α-Brombenzolsulfosäure (Berndsen) identisch mit Garrick's Isobrombenzolsulfosäure. *Amid* : Schmelzp. 153°.	β-Brombenzolsulfosäure (Couper, Garrick, Goslich) aus C_6H_5Br und aus Sulfanilsäure. *Amid* : Schmelzp. 166°.
		Chlorbenzolsulfosäure (aus C_6H_5Cl und aus Sulfanilsäure).
	Metabenzoldisulfosäure (Barth und Senhofer, Nölting). *Amid* : Schmelzp. 229°. Liefert Isophtalsäure.	Parabenzoldisulfosäure (Garrick u. s. w.). *Amid* : Schmelzpunkt 210°. Liefert Terephtalsäure.

Bezüglich der weiteren Betrachtungen über die Analogie im Verhalten der Sulfo- und Nitrosubstitutionsproducte des Benzols verweisen wir auf die Abhandlung. — Durch Erhitzen von ätherschwefels. Parabromanilin erhielten Nölting und C. Schöller eine *Amidobrombenzolsulfosäure*, welche beim Behandeln mit Bromwasser glatt in gewöhnliches Tribromanilin (Schmelzpunkt 119 bis 120°) überging.

C. Goslich (1) hat die gewöhnliche, durch Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entstehende *Brombenzolsulfosäure* (2) einer genaueren Untersuchung unterworfen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 352. — (2) Wir lassen die von Goslich beliebte Bezeichnung dieser Säure als δ-Bromsulfobenzolsäure fallen, weil die

Er ermittelte die Einheitlichkeit (1) der so dargestellten Säure durch Löslichkeitsbestimmungen des in 8 Fractionen krystallisirten Baryumsalzes. Es enthielten 100 cbcm der Lösung bei 12° 2·7 g des trockenen Salzes von allen Fractionen. Goslich stellte ferner durch Eintragen dieses Salzes in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 und Eindampfen der vom salpeters. Baryum getrennten Flüssigkeit *Nitrobromsulfobenzolsäure* dar und durch Reduction derselben mit Schwefelammonium *Amidobrombenzolsulfosäure*. Die letztere geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120 bis 130° in *α-Amidosulfobenzolsäure* (2) über. Durch Erhitzen von Nitrobromsulfobenzolsäure mit weingeistigem Ammoniak auf 180° entsteht *Nitroamidosulfobenzolsäure*, aus der durch Ueberführung in die Diazoverbindung (mikroskopische Tafeln) und Eliminirung der Diazogruppe *α-Nitrosulfobenzolsäure* (2) erhalten wird. Die Eigenschaften dieser Säuren, mit Ausnahme der von Limpricht (2) beschriebenen, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

derselben zu Grunde liegende vermeintliche Verschiedenheit dieser Säure von den drei aus den isomeren Amidobenzolsulfosäuren (Jahresber. f. 1874, 675) entstehenden Brombenzolsulfosäuren (Limpricht, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 322) später von Limpricht (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 729) und von E. Nölting (daselbst, 819 Corresp.) als irrig erkannt ist. Sie ist vielmehr identisch mit der Brombenzolsulfosäure aus Sulfanilsäure, welche Limpricht (siehe Note (2) dieser Seite) als *β*-Amidosulfobenzolsäure bezeichnet. — (1) Vgl. V. Meyer und Nölting, Jahresber. f. 1874, 677. — (2) Limpricht, dieser Bericht S. 631 u. 634.

	Bromsulfobenzolsäure	Nitrobromsulfobenzolsäure	Amidobromsulfobenzolsäure	Nitroamidosulfobenzolsäure
Ammoniumsalz	$C_6H_4BrSO_3 . NH_4$. Grofse wasserhelle Säulen.	$C_6H_3(NO_2)BrSO_3 . NH_4$. Gelbe, bei 180° sich zersetzende Blättchen.	(Die freie Säure $C_6H_3(NH_2)Br . SO_3H$ bildet weifse Krystallkörner).	$C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3 . NH_4$. Kleine gelbe Krystalle.
Kaliumsalz	$C_6H_4BrSO_3K$. Feine weifse Nadeln.	$C_6H_3(NO_2)Br . SO_3K$. Schwer lösliche gelbe Blättchen.		$C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3K$. Kleine gelbe Krystalle.
Baryumsalz	$(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$. Grofse glänzende Blätter.	$[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$. Schwer lösliche gelbe Nadeln.	Aeufserst schwer lösliches unkrystallinisches Pulver.	$[C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3]_2Ba + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Blättchen.
Calciumsalz	$(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + 2 H_2O$. Warzenförmig gruppirte Krystalle.	$[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Ca + 2^1/_2 H_2O$. Feine, fast weifse Nadeln.		
Bleisalz	$(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 2 H_2O$. Warzenförmig gruppirte Blättchen.	$[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Pb + 2 H_2O$. Gelbe, warzenförmig gruppirte Nadeln.	Aeufserst schwer lösliches unkrystallinisches Pulver.	$[C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3]_2Pb + 2 H_2O$. Büschelförmig gruppirte breite gelbe Nadeln.
Chlorid	$C_6H_4BrSO_2Cl$. Grofse durchsichtige Krystalle vom Schmelzp. 75°.	$C_6H_3(NO_2)BrSO_2Cl$. Schmilzt annähernd bei 55°.		$C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_2Cl$. Grofse rhombische Tafeln, annähernd bei 59 bis 60° schmelzend.
Amid	$C_6H_4BrSO_2 . NH_2$. Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 161°.	$C_6H_3(NO_2)BrSO_2 . NH_2$. Hellgelbe glänzende Blättchen vom Schmelzp. 177°.		$C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_2 . NH_2$. Fast weifse Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156°.

E. Nölting (1) hat die aus Brombenzol nach verschiedenen Methoden dargestellte *Brombenzolsulfosäure* mit der gewöhnlichen, durch rauchende Schwefelsäure bei der Temperatur des Wasserbades entstehenden (vgl. den vorhergehenden Artikel) verglichen und identisch befunden. 1. Leitet man *Schwefelsäureanhydrid* in Brombenzol ein, so erwärmt es sich trotz Kühlung ziemlich stark und wird bald fest. Trägt man die Masse in Wasser ein, so scheidet sich bei 168° schmelzendes *Dibromsulfobenzid* aus, identisch mit dem von Armstrong (2) aus SO_2OHCl und Brombenzol erhaltenen. Das Filtrat liefert ein Bleisalz, dessen erste und letzte Krystallisation durch das Natronsalz ins Chlorid übergeführt, dasselbe bei 75 bis 76° schmelzende Chlorid lieferte. Dem aus der letzten Krystallisation dargestellten Chlorid haftete jedoch eine geringe Menge Oel an, so daſs die Möglichkeit der Bildung einer isomeren Säure nicht ausgeschlossen ist. — 2. Läſst man Brombenzol langsam in rauchende Schwefelsäure eintropfen, welche sich in einem durch Schnee gekühlten Glasrohr befindet, schmilzt dann zu, bewirkt die Vereinigung durch Schütteln unter stetiger Kühlung, gieſst langsam in eiskaltes Wasser, neutralisirt in der Kälte mit Bleicarbonat und läſst verdunsten, so scheiden sich warzenförmige Aggregate des wasserfreien Salzes $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb$ neben rhombischen, nicht sehr stumpfwinkeligen Tafeln eines Salzes mit 2 Mol. H_2O aus, welche erst bei 160 bis 170° entweichen. Aus concentrirten heiſsen Lösungen scheiden sich bei raschem Erkalten stets die wasserfreien Warzen aus, aus verdünnten Lösungen bei langsamem Erkalten erhält man die Tafeln. Beide Salze liefern dasselbe bei 75 bis 76° schmelzende Chlorid. Auch *brombenzolsulfos. Baryum*, welches gewöhnlich in wasserfreien silberglänzenden Blättchen krystallisirt, läſst sich durch langsames Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen in pilzähnlichen Warzen mit 2 Mol. H_2O erhalten, die es bei 170° verliert. — 3. Armstrong (2) hat aus Monobrombenzol und SO_3HCl neben

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 594. — (2) Jahresber. f. 1871, 666.

Dibromsulfobenzid eine Brombenzolsulfosäure erhalten, deren Baryumsalz 3 Mol. H_2O enthielt. Nölting fand bei Wiederholung des Versuches statt dieses Salzes die beiden oben beschriebenen. Die erste wie letzte Krystallisation liefert dasselbe bei 75 bis 76° schmelzende Chlorid und dieses das bei 166° schmelzende Amid, sowie beim Behandeln mit Anilin das Anilid $C_6H_4BrSO_2 . NHC_6H_5$, welches aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 119° krystallisirt. Auch hierbei entsteht also eine einheitliche Brombenzolsulfosäure. — 4. Oppenheim (1) hat aus Benzoylchlorid und englischer Schwefelsäure Sulfobenzoësäure erhalten. Nölting versuchte in analoger Weise aus Brombenzolsulfochlorid eine Brombenzoldisulfosäure darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Das Chlorid löst sich leicht in Schwefelsäure und kann durch Wasser wieder unverändert ausgefällt werden. Erhitzt man die Lösung, so tritt bei 80° Salzsäureentwickelung ein, während sich Brombenzolsulfosäure regenerirt. Dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen mit einem sehr großen Ueberschuß von Schwefelsäure auf 170 bis 180° erhalten.

E. Nölting (2) hat ferner die schon von Garrick (3) und Wölz (4) beschriebene *Isobrombenzolsulfosäure* von Neuem untersucht und gefunden, daß sie wirklich von der vorigen verschieden und mit α-Bromsulfobenzolsäure von Limpricht und Berndsen (5) identisch ist. Im Baryumsalz fand Er in Uebereinstimmung mit Garrick 2 Mol. Wasser. Dieselbe Säure erhielten Nölting und A. Plawski durch Behandeln von benzolsulfos. Silber mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur. Aus brombenzolsulfos. Silber (welchem ?) und Brom erhielten Dieselben eine neue *Dibrombenzolsulfosäure.*

Im vorigen Bericht wurde angegeben (S. 675), daß H. Limpricht und Berndsen durch Reduction der aus Nitrobenzol oder aus Benzolsulfosäure dargestellten *Nitrosulfo-*

(1) Jahresber. f. 1870, 687. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 596, Anm. (3), 819 (Corresp.) und 1114. — (3) Jahresber. f. 1869, 395. — (4) Jahresber. f. 1871, 662. — (5) Vgl. diesen Bericht S. 687.

benzolsäure drei isomere Amidosulfobenzolsäuren erhalten hatten. Wie zu erwarten war, hat die genauere Untersuchung jener Nitrosulfobenzolsäure von H. Limpricht (1) ergeben, dafs dieselbe aus den entsprechenden drei Nitrosäuren besteht. Sie ist nicht, wie man bisher annahm und V. Meyer und Stüber (2) unlängst bestätigten, eine einheitliche Substanz, sondern enthält aufser der bereits bekannten Säure (α-Säure nach Limpricht) noch eine β- und γ-Säure. Die beiden letzteren betragen in dem Gemenge, welches aus Sulfobenzolsäure und Salpetersäure entsteht, zusammen etwa 10 Proc. und noch weniger bei der Darstellung aus Nitrobenzol und Schwefelsäure. Ueber die relative Stellung der substituirenden Gruppen in denselben und in den sich von ihnen ableitenden Säuren läfst sich nach Limpricht noch nichts aussagen (3). — Zur Darstellung benutzte Limpricht meistens das Verfahren von Laurent (4). 200 g Benzol werden mit 300 cbcm rauchender Schwefelsäure so gemischt, dafs die Temperatur nie bis zum Sieden des Benzols steigt, nach 1 bis 2 Stunden wird das noch nicht gelöste Benzol abgehoben und die Mischung mit Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. zuerst tropfenweise versetzt, bis auch nach Zusatz einer gröfseren Menge keine Temperaturerhöhung mehr eintritt. Ein Ueberschufs von Salpetersäure schadet insofern nichts, als eine Dinitrosäure unter diesen Umständen nicht entsteht. Das Rohproduct wird in viel Wasser gegossen, nach einiger Zeit von etwas ausgeschiedenem Dinitrobenzol getrennt und mit Kalk gesättigt. Aus der vom Gyps colirten Lösung krystallisirt zuerst das Kalksalz der weit überwiegenden α-Säure, eine vollständige Trennung der Säuren ist jedoch vermittelst der Kalksalze nicht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 431; Ann. Chem. 177, 60. — (2) In der Jahresber. f. 1878, 698 angeführten Abhandlung; V. Meyer (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 996) findet die wahrscheinliche Ursache Seines abweichenden Befundes in der geringen Menge des angewendeten Materials (50 g Nitrobenzol) und vielleicht auch in den anderweitigen Bedingungen des Versuchs, weist dagegen die Annahme ungenauer Löslichkeitsbestimmungen zurück. — (3) Vgl. dagegen Nölting, dieser Bericht S. 623. — (4) Jahresber. f. 1850, 418.

ausführbar. Etwas besser gelingt diese durch die Barytsalze, scharf jedoch nur durch die Amide, welche man darstellt, indem man die Kaliumsalze in die Chloride überführt und diese mit Ammoniak behandelt. Man trennt die Amide durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser. Dasjenige der γ-Säure (Schmelzpunkt 186°) ist am schwersten löslich, dann folgt das Amid der α-Säure (Schmelzpunkt 161°), endlich das der β-Säure (Schmelzpunkt 131°). Die einzelnen Amide in zugeschmolzenen Röhren mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt liefern dann die Ammoniumsalze der Nitrosulfobenzolsäuren; das γ-Amid bedarf 16 bis 20stündigen Erhitzens. — *α-Nitrosulfobenzolsäure.* Die freie Säure krystallisirt über Schwefelsäure in grofsen zerfliefslichen Blättern. Von gleichem Aussehen wird sie beim Erkalten einer heifsen, ziemlich gesättigten Lösung in Weingeist erhalten. *Ammoniumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3NH_4$; krystallisirt aus heifsem Wasser in der Regel in langen spröden farblosen Säulen, bei langsamer Abscheidung mitunter in kleinen weifsen Warzen. *Kaliumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3K$. Lange Nadeln oder auch Blättchen; 100 cbcm seiner Lösung bei 7° enthalten 1·696 bis 1·976 g Salz (1). *Natriumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3Na$; krystallisirt aus wässeriger Lösung in grofsen vierseitigen zusammengewachsenen Tafeln, aus kochendem Weingeist beim Erkalten in kleinen blätterigen Krystallen. In Wasser viel leichter löslich als das Kaliumsalz. *Baryumsalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Ba + H_2O$. Krystallisirt aus der vollkommen farblosen Lösung in kleinen Prismen oder auch Tafeln, aus der noch gelb gefärbten oft in grofsen harten gelben oder gelbrothen Warzen. 100 cbcm Lösung enthalten bei 7 bis 6° 2·100 bis 2·024 g wasserfreies Salz. *Calciumsalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Ca + 2H_2O$. Ziemlich grofse zusammengewachsene weifse Tafeln. 100 cbcm Lösung enthalten bei 7° 6·376 g wasserfreies Salz. *Magnesiumsalz*

(1) Von den verschiedenen Löslichkeitsbestimmungen sind hier stets diejenigen (als die richtigeren) angeführt, welche mit den länger gestandenen Lösungen erhalten waren. Wo wie oben mehrere Zahlen stehen, bezieht sich die erste auf Säure aus Nitrobenzol, die zweite auf Säure aus Benzolsulfosäure.

$[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Mg + 4H_2O$; ziemlich grofse concentrisch gruppirte weifse, leicht lösliche Prismen. Ebenso verhält sich das *Zinksalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Zn + 3H_2O$. *Bleisalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Pb + 2H_2O$. Derbe kurze concentrisch gruppirte Prismen oder sehr feine büschelförmig vereinigte Nadeln. 100 cbcm Lösung enthalten bei 10° 4·276 g wasserfreies Salz. *Kupfersalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Cu + H_2O$? (1). Hellgrüne concentrisch vereinigte, sehr leicht lösliche, beim Trocknen an der Luft fast weifs werdende Nadeln. Das *Chlorid* $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$ bildet durchsichtige, zuweilen farblose, häufiger schwach röthliche vierseitige Säulen vom Schmelzpunkt 60·5°; das *Amid* $C_6H_4(NO_2)SO_2 . NH_2$ feine weifse Nadeln oder solidere Prismen vom Schmelzpunkt 161°, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, viel mehr in heifsem und noch leichter in Weingeist, kaum in Aether, Benzol und Chloroform lösen. Beim Digeriren mit weingeistigem Schwefelammonium verwandelt es sich in das *Amid der α-Amidosulfobenzolsäure,* weifse blätterige, bei 135° schmelzende Krystalle. Die α-Nitrosulfobenzolsäure wird von der concentrirtesten Salpetersäure weder bei tagelangem Kochen, noch beim Erhitzen auf 170° verändert; bei gleicher Behandlung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Dinitrodisulfobenzolsäure (2). Durch Reduction mit Schwefelammonium geht sie in α-Amidosulfobenzolsäure (3) über. — Die Salze der *β-Nitrosulfobenzolsäure* sind im Allgemeinen leichter löslich als die der α-Säure, schwerer als die der γ-Säure. *Ammoniumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3NH_4$; wasserhelle verwachsene Blätter. 100 cbcm Lösung bei 7° enthalten 8·572 g Salz. *Kaliumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3K$; concentrisch gruppirte kleine weifse Prismen. 100 cbcm Lösung enthalten bei 7° 3·728 g. *Baryumsalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Ba + 3H_2O$. Aus feinen glimmerartigen Blättchen bestehende Warzen. 100 cbcm Lösung enthalten bei 6° 4·616 g wasserfreies Salz. *Calciumsalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Ca + 2H_2O$. Weifse, ziemlich

(1) Das (über Schwefelsäure getrocknete) Salz war wohl schon verwittert. H. Rose (Jahresber. f. 1871, 666) fand 4 H_2O. — (2) Dieser Bericht S. 640. — (3) Vgl. den folgenden Artikel.

lange, zu Kugeln vereinigte Nadeln, aus der sehr concentrirten Lösung kleine gelbe Warzen. Sehr leicht löslich. *Bleisalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Pb + 2H_2O$; weifse, kugelförmig zusammengewachsene Prismen. 100 cbcm Lösung bei 5·5° enthalten 11·792 g wasserfreies Salz. Das *Chlorid* $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$ bildet ein rothes Oel, welches auch bei längerem Stehen unter 0° nicht fest wird; das *Amid* $C_6H_4(NO_2)SO_2 . NH_2$ feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leichter in Weingeist, wenig in Aether, Benzol und Chloroform. Die durch Behandlung der β-Säure mit Schwefelammonium entstehende β-Amidosulfobenzolsäure ist mit der Sulfanilsäure identisch (vgl. den folgenden Artikel).— Die Salze der *γ-Nitrosulfobenzolsäure* sind sehr leicht löslich. *Ammoniumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3NH_4$; lange glasglänzende, concentrisch vereinigte Nadeln. *Kaliumsalz* $C_6H_4(NO_2)SO_3K$; kleine glänzende, concentrisch gelagerte Nadeln. Es ist das am schwersten lösliche Salz. *Baryumsalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Ba + H_2O$; durchsichtige bernsteinfarbene Krusten oder gelbe Warzen. *Bleisalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$. Grofse durchsichtige vierseitige Tafeln, an der Luft nach 24 Stunden noch durchsichtig, über Schwefelsäure verwitternd. Die syrupdicke Lösung erstarrt beim Einwerfen eines Krystallfragmentes krystallinisch. Das *Chlorid* $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$ krystallisirt in weifsen oder schwach röthlichen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 67°, die sich in Aether leicht, in Petroleumäther schwer lösen. Das *Amid* $C_6H_4(NO_2)SO_2NH_2$ bildet feine weifse Nadeln, seltener kleine Blättchen, die bei 186° schmelzen und sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in kochendem Alkohol lösen. In Aether, Benzol und Chloroform ist es auch in der Wärme schwer löslich. Durch Behandlung der γ-Säure mit Schwefelammonium entsteht die γ-Amidosulfobenzolsäure (s. unten).

H. Limpricht und A. Berndsen (1) haben die durch Reduction der vorstehend beschriebenen Nitrosulfobenzolsäuren

(1) Ann. Chem. 177, 73, 75, 78, 79, 82 und 98.

entstehenden *Amidosulfobenzolsäuren* ausführlich untersucht. Die Darstellung geschah durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte Lösung der Ammoniumsalze der Nitrosäuren, so lange noch Temperaturerhöhung wahrzunehmen war. Man verdunstet bis zur Entfernung des Schwefelammoniums, filtrirt und säuert das Filtrat stark mit Salzsäure an. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Amidosäure wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Eine andere Methode, zu den Amidosulfobenzolsäuren zu gelangen, ist schon in der Abhandlung von C. Goslich (1) dargelegt. — Die *α-Amidosulfobenzolsäure* wird durch Reduction der α-Nitrosulfobenzolsäure erhalten. Sie krystallisirt in der Regel in langen feinen, concentrisch gruppirten Nadeln ohne Krystallwasser, bei sehr langsamer Abscheidung aus der kalten wässerigen Lösung auch in wasserhellen klinorhombischen Prismen mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, die langsam verwittern. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser (100 cbcm Lösung (2) von 7° enthielten 1·276 g), leichter in heifsem, nicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft roth. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure ohne vorher zu schmelzen. *Baryumsalz* $[C_6H_4(NH_2)SO_3]_2Ba + 6 H_2O$. Kleine röthliche leicht lösliche Säulen. *Bleisalz* $[C_6H_4(NH_2)SO_3]_2Pb$. Ziemlich grofse röthliche sechseitige Prismen, schwer in kaltem Wasser löslich (100 cbcm Lösung von 6° enthielten 2·600 g), leichter in heifsem. Oxydirende Substanzen zersetzen die Säure schon in der Kälte unter Violettfärbung; Chinon bildet sich dabei nicht. Beim Schmelzen mit Kalihydrat konnten aufser Anilin keine gut charakterisirten Producte erhalten werden. — Eine heifse concentrirte Lösung der Amidosäure nimmt 2 Mol. Brom unter äufserst heftiger Reaction auf. Die Farbe des Broms verschwindet sogleich und gegen Ende setzt sich ein sandiger Niederschlag von *α-Dibromamidosulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3H$

(1) Dieser Bericht S. 625. — (2) Bezüglich der Löslichkeitsbestimmungen vgl. diesen Bericht S. 631, Anm. (1) und S. 85.

ab. Diese Säure bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser kleine, fast weifse wasserfreie Nadeln, die sich erst in sehr hoher Temperatur ohne Schmelzung zersetzen. Sie ist in heifsem Wasser schwer, in kaltem noch viel weniger, in Alkohol und Aether nicht löslich. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3K + H_2O$; leicht lösliche perlmutterglänzende Blättchen. *Baryumsalz* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Ba + 6\,H_2O$; wasserhelle, oft mehrere Zoll lange klinorhombische Prismen, leicht löslich und an der Luft verwitternd. *Bleisalz* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Pb$; ziemlich leicht lösliche dünne perlmutterglänzende Blättchen. Leitet man einen raschen Strom von salpetriger Säure durch eine heifse wässerige Lösung der Säure, so trübt sie sich bald unter Abscheidung hellgelber glänzender mikroskopischer Nadeln der *Diazoverbindung* $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. Dieselbe bräunt sich am Sonnenlicht und verpufft beim Erhitzen und Daraufschlagen schwach. — Fügt man zu der heifsen Lösung der Amidosulfobenzolsäure 3 Mol. Brom hinzu, so verschwindet dessen Farbe nicht mehr. Die dunkelrothe Lösung erstarrt beim Erkalten unter Ausscheidung von *α-Tribromamidosulfobenzolsäure* $C_6H.Br_3(NH_2)SO_3H + H_2O$. Dieselbe bildet feine mikroskopische Nadeln, in Wasser und Alkohol in der Siedehitze leicht, in der Kälte viel weniger löslich (100 cbcm Lösung enthalten bei 22° 13·3 g wasserfreie Säure). Verhält sich beim Erhitzen wie die Dibromsäure. *Baryumsalz* $[C_6HBr_3(NH_2)SO_3]_2Ba + 9\,H_2O$; kleine rhombische Tafeln, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. *Bleisalz* $[C_6HBr_3(NH_2)SO_3]_2Pb + 9\,H_2O$; kleine glänzende Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. — Zur Darstellung von *α-Diazosulfobenzolsäure* $C_6H_4\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$ läfst man eine heifse wässerige Lösung von α-Amidosulfobenzolsäure so weit abkühlen, dafs die Abscheidung der Säure beginnt und leitet in die sehr bald breiig gewordene Masse einen raschen Strom von salpetriger Säure ein, indem man gleichzeitig durch Wasser kühlt und fleifsig umrührt. Die Einwirkung ist vollendet, wenn die Flüssigkeit vollkommen klar

geworden. Man läfst noch 24 Stunden in der Kälte stehen, sammelt dann die Diazoverbindung, befreit sie von der Mutterlauge (1) durch Abpressen und verarbeitet sie noch feucht weiter. In trockenem Zustande ist sie sehr explosiv. Die Diazoverbindung (2) löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen röthlichgelben Säulen. Die Lösung zersetzt sich bei 60° unter Stickgasentwicklung. Von Alkalien wird sie schon in der Kälte unter Rothfärbung zersetzt. Die Zersetzung durch Wasser liefert eine nicht krystallisirende *Sulfophenolsäure*, deren Baryumsalz ebenfalls nicht in reinen Krystallen erhalten werden konnte. Dagegen lieferte die Mutterlauge der Diazoverbindung beim Eindampfen mit kohlens. Baryum (nach der Entfernung von salpeters. Baryum und einem Harz durch Alkohol) kleine dunkelrothe Krystalle von *sulfophenols. Baryum* $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Ba + 6 H_2O$, deren Säure aber nicht krystallisirte. Beim Schmelzen mit Kali gaben sie Resorcin. Absoluter Alkohol wirkt beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck nicht auf die Diazoverbindung ein; bei 400 mm Ueberdruck erfolgt die Auflösung rasch, ein reines Zersetzungsproduct konnte jedoch nicht isolirt werden. — Glatter verläuft die Zersetzung der Diazoverbindung beim Eintragen in gelinde erwärmte Bromwasserstoffsäure (Siedepunkt 126°). Der beim Eindampfen bleibende Rückstand ist eine Gemenge von *Bromsulfobenzolsäure* und *Sulfophenolsäure*, welche man durch die Baryumsalze trennt. Aus der Lösung derselben krystallisirt zuerst das bromsulfobenzols. Baryum, welches nach der Reinigung durch Umkrystallisiren in die übrigen Verbindungen verwandelt wurde. *Ammoniumsalz* der

(1) Dieselbe wird am besten auf *Chlorsulfobenzolsäure* verarbeitet, indem man sie mit starker Salzsäure, dann wiederholt mit Wasser eindampft, mit kohlens. Baryum neutralisirt und das so erhaltene Salz wiederholt umkrystallisirt. — (2) Die abweichenden Angaben von V. Meyer und Stüber (in der Jahresber. f. 1873, 698 citirten Abhandlung) bezüglich dieser Diazoverbindung erklärt Berndsen dadurch, dafs Dieselben ein Gemenge der Diazoverbindung mit unveränderter Amidosulfobenzolsäure untersucht haben.

α-Bromsulfobenzolsäure (1). Warzige Krystalle. Bei achtstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180 bis 200° wird es nicht verändert. *Kaliumsalz* $C_6H_4BrSO_3K + H_2O$. Kleine weiſse warzenförmige Krystalle. 100 cbcm der Lösung von 6° enthalten 4·280 g wasserfreies Salz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Resorcin. *Baryumsalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$ oder $+ 2^1/_2 H_2O$. Kleine harte weiſse Warzen. 100 cbcm der Lösung enthalten bei 7° 3·117 g wasserfreies Salz. *Bleisalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 2H_2O$. Kleine weiſse Warzen. 100 cbcm seiner Lösung bei 7° enthalten 5·464 g wasserfreies Salz. Das *α-Bromsulfobenzolchlorid* ist bei mittlerer Temperatur ein Oel. Mit concentrirtem Ammoniak liefert es das *α-Bromsulfobenzolamid* $C_6H_4BrSO_2 . NH_2$, welches aus heiſser wässeriger Lösung in feinen mikroskopischen Nadeln oder in glänzenden, beim Trocknen fest zusammenhaftenden Blättchen krystallisirt, aus Weingeist in kleinen glasglänzenden, scharf ausgebildeten Prismen. Es schmilzt bei 153 bis 154°. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, viel leichter in siedendem und noch leichter in Weingeist. — *α-Nitrobromsulfobenzolsäure* wird durch Eintragen von *α*-bromsulfobenzols. Baryum in Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und Eindampfen der vom Baryumnitrat abgegossenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade als braune krystallinische, sehr leicht lösliche Masse erhalten. Das *Ammoniumsalz* $C_6H_3(NO_2)BrSO_3NH_4$ bildet lange sechsseitige Säulen von gelber Farbe. 100 cbcm der Lösung enthalten bei 7° 0·894 g. *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Ba + 3H_2O$; kleine gelbe rhombische Prismen. 100 cbcm Lösung von 7° enthalten 2·272 g wasserfreies Salz. *Bleisalz* $[C_6H_3(NO_2)BrSO_3]_2Pb + 3H_2O$. Kleine gelbe, zu Warzen vereinigte undeutliche Krystalle. Das Ammoniumsalz verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° in *α-nitroamidosulfobenzols. Ammonium*, beim Behandeln mit Schwefelammonium in *α-amidobromsulfobenzols.*

(1) Nach Berndsen ist diese Säure neu, nach Nölting dagegen (dieser Bericht S. 623 und 629) identisch mit der Isobrombenzolsulfosäure.

Ammonium. — Das in der Mutterlauge vom bromsulfobenzols. Baryum (s. oben) enthaltene sulfophenols. Baryum wurde, da es nicht krystallisirte, in die freie Säure übergeführt und diese mit concentrirter Salpetersäure erhitzt; beim Verdunsten hinterbleibt ein krystallinisch erstarrender Rückstand von *Trinitrosulfophenolsäure.* Die Salze derselben explodiren beim Erhitzen heftig. Das *Kaliumsalz* $C_6H(NO_2)_3(OH)SO_3K + H_2O$ bildet kleine orangerothe rhombische Prismen, in Wasser ziemlich leicht löslich, das *Baryumsalz* $[C_6H(NO_2)_3(OH)SO_3]_2Ba + 3H_2O$ kleine gelbe bis rothgelbe Prismen, oft zu Warzen vereinigt und ziemlich leicht löslich.—Die *β-Amidosulfobenzolsäure* ist identisch mit der aus Anilin und Schwefelsäure oder durch Erhitzen des phenolsulfos. (1) oder ätherschwefels. Anilins (2) entstehenden *Sulfanilsäure.* Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in rhombischen, leicht verwitternden Tafeln, oder auch in vierseitigen Säulen oder (namentlich aus kleinen Mengen der Lösung) in feinen Blättchen, in welchen beiden Formen sie sehr langsam verwittert. 100 cbcm der Lösung von 6° enthalten 0·592 g wasserfreie Säure. Die Lösung des Baryumsalzes giebt auch bei starker Verdünnung mit Bromwasser sogleich einen Niederschlag von *dibromsulfanils. Baryum* und *Tribromanilin.* — Die *γ-Amidosulfobenzolsäure* zeichnet sich durch die Schönheit und Mannigfaltigkeit ihrer Krystallformen aus. Gewöhnlich tritt sie in mattweifsen rhomboëderähnlichen Krystallen ohne Krystallwasser auf, zuweilen auch in dicken rhombischen, zusammengewachsenen Tafeln. Zugleich mit diesen und innig damit verwachsen beobachtet man wasserhelle, stark glänzende, theils mehr theils weniger ausgebildete säulenförmige Krystalle mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Die Säure ist schwer in kaltem, viel leichter in heifsem Wasser (100 cbcm der Lösung enthalten bei 7° 1·060 g), nicht in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne vorher zu schmelzen. Das *Baryumsalz* $[C_6H_4(NH_2)SO_3]_2Ba$

(1) Pratesi und Kopp, Jahresber. f. 1871, 682. — (2) Limpricht, Jahresber. f. 1874, 685.

bildet wasserhelle, leicht lösliche schiefe vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche, das *Bleisalz* $[C_6H_4(NH_2)SO_3]_2Pb + {}^1/_2 H_2O$ kleine glänzende sechsseitige Blättchen odere gröfsere Prismen. Die Lösung der γ-Säure giebt wie die β-Säure mit Brom sogleich einen Niederschlag von *Tribromanilin* und das Filtrat mit Chlorbaryum einen Niederschlag von *γ-dibromamidosulfobenzols. Baryum* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Ba + 2 H_2O$. Dasselbe stellt kleine schwach röthlich gefärbte Prismen dar, die sich ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser lösen. — Leitet man zu der sehr fein zerriebenen, in Wasser suspendirten γ-Amidosulfobenzolsäure salpetrige Säure, so verwandelt sie sich sehr bald in mikroskopische rhombische Tafeln der *Diazoverbindung*. Dieselbe verpufft beim Erhitzen und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung. Beim Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure entsteht die *γ-Bromsulfobenzolsäure*, welche nicht zu krystallisiren scheint. Das *Baryumsalz* derselben $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + ? H_2O$ bildet kleine undeutliche, sehr lösliche Krystalle. Das *Chlorid* ist bei mittlerer Temperatur ölförmig. Das *Amid* $C_6H_4BrSO_2 . NH_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen spröden Nadeln, aus Weingeist in solideren Prismen. In beiden Medien ist es schwer löslich. Es schmilzt bei 186°. Das γ-bromsulfobenzols. Kalium liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin.

W. Augustin und J. Post (1) führten Para- und Orthobromnitrobenzol in Sulfosäuren über. Zur Darstellung des *Sulfparabromnitrobenzols* wurde Parabromnitrobenzol (Schmp. 126°) mit der 10fachen Menge Pyroschwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt. Es krystallisirt in zarten, glänzenden, farblosen Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3BrNO_2SO_3)_2Ba + 5 H_2O$ bildet gelbliche biegsame Nadeln und verliert über Schwefelsäure $3^1/_2 H_2O$. *Calciumsalz* $(C_6H_3BrNO_2SO_3)_2Ca + 6^1/_2 H_2O$; farblose schiefwinkelige Prismen. Das bei 180° getrocknete Salz zieht, wie das vorige, begierig Wasser an. *Kaliumsalz*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1559.

$C_6H_3BrNO_2SO_3K$; blafsgelbe glanzlose Nadeln, welche bei 180° noch keine Zersetzung erleiden. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man das *Sulfiparabromamidobenzol* in milchweifsen biegsamen Nadeln oder in farblosen verlängerten sechsseitigen Tafeln, je nachdem es schnell oder langsam krystallisirt. — *Sulfiorthobromnitrobenzol* wurde durch vierstündiges Erwärmen von Orthobromnitrobenzol (Schmp. 41°) mit dem $3^1/_2$ fachen Gewichte Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt mit (wahrscheinlich 1 Mol.) Wasser und wird durch sechsstündiges Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 150° noch nicht zersetzt. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3BrNO_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$, braune spiefsige Nadeln, verliert über Schwefelsäure kein Wasser; bei 175° getrocknet ist es hygroskopisch. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3BrNO_2SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet mattglänzende hellgelbe Blättchen, die sich oberhalb 190° zersetzen, das *Kaliumsalz* $C_6H_3BrNO_2SO_3K$ lebhaft glänzende blafsgelbe Blättchen, die sich über 200° zersetzen. Durch Erwärmen der freien Säure mit Zinn und Salzsäure erhält man (α-) *Sulfiorthobromamidobenzol* $C_6H_3BrNH_2SO_3H$ in farblosen derben Nadeln oder unregelmäfsigen sechsseitigen Prismen. Das *Kaliumsalz* desselben $C_6H_3BrNH_2SO_3K + H_2O$ stellt verlängerte sechsseitige Tafeln von mittlerer Löslichkeit dar und verliert über Schwefelsäure Krystallwasser. — Das direct durch Erwärmen von Orthobromanilin (Schmp. 31 bis 31·5°) mit überschüssiger Pyroschwefelsäure dargestellte (1) (β-) *Sulfiorthobromamidobenzol* $C_6H_3BrNH_2SO_3H$ bildet derbe Nadeln oder braune, wahrscheinlich trikline Tafeln. Sein *Kaliumsalz* stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit dem der α-Säure überein.

Wie H. Limpricht (2) mittheilt, erhielt v. Homeyer beim Kochen von α-Nitrosulfobenzolsäure (3) mit dem halben

(1) Man erwärmte auf dem Wasserbade bis (nach $^1/_2$ bis 1 Stunde) die Bildung von Schwefligsäureanhydrid bemerkbar wurde und erhielt so neben geringen Mengen eines chinonähnlichen Körpers vom Schmelzp. 136 bis 137° eine sehr befriedigende Ausbeute. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 289 — (3) Limpricht, dieser Bericht S. 631.

Vol. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Vol. Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. statt der erwarteten Dinitrosulfobenzolsäure *Dinitrodisulfobenzolsäure*. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure erstarrt beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, sehr bitter schmeckenden Masse. Die Salze sind leicht löslich und nicht gerade durch Neigung zur Krystallisation ausgezeichnet. *Kaliumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3K)_2 + H_2O$; weifse Nadeln. *Natriumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3Na)_2 + 3H_2O$; lange Nadeln. *Baryumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$; feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. *Calciumsalz* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Ca + H_2O$; sternförmig gruppirte Prismen. *Bleisalz* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Pb + 3H_2O$; Krystallkrusten. *Kupfersalz* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2Cu + 3H_2O$; sternförmig gruppirte mikroskopische Krystalle. Das *Chlorid* $C_6H_2(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ krystallisirt in schiefen vierseitigen Tafeln, das *Amid* in langen Nadeln; beide zersetzen sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. — Von Schwefelammonium wird die Säure zu *Nitroamidodisulfobenzolsäure* reducirt, die eine sehr zerfliefsliche Masse ist und sehr schwierig krystallisirende zerfliefsliche Salze bildet. Das *Baryumsalz* $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. Diese Amidosäure in absolutem Alkohol mit salpetriger Säure behandelt liefert die in rothen Flocken sich abscheidende *Diazoverbindung* $C_6H_2(NO_2)N_2SO_3(SO_3H)$. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entsteht daraus die nicht krystallisirende *Nitrodisulfobenzolsäure*, deren *Bleisalz* $C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2Pb + H_2O$ in gelben, büschelförmig vereinigtenNadeln anschiefst. Beim Kochen mit Wasser geht die Diazoverbindung in die *Nitrodisulfophenolsäure* über, welche in sehr leicht löslichen mikroskopischen Nadeln krystallisirt; ihr *Baryumsalz* $C_6H_2(NO_2)OH(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. Bromwasserstoffsäure verwandelt die Diazoverbindung in *Nitrobromdisulfobenzolsäure* $C_6H_2(NO_2)Br(SO_3H)_2 + H_2O$ (in Wasser und Weingeist leicht lösliche rhombische Tafeln), welche mit Ammonium, Baryum und Blei nicht krystallisirende Salze bildet. — Von Zinn und Salzsäure wird die Dinitrodisulfobenzolsäure zu *Diamidodisulfo-*

benzolsäure $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3H)_2 + H_2O$ reducirt, welche in leicht löslichen Quadratoktaëdern krystallisirt und von deren Salzen nur das *Zinnsalz* $C_6H_2(NH_2)_2(SO_3)_2Sn + H_2O$ in Krystallen (weifse Nadeln) gewonnen werden konnte. Bei der Destillation mit Natronkalk geht Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 60° über. Mit salpetriger Säure zersetzt sich die in absolutem Alkohol suspendirte Diamidosäure unter Bildung einer *Azoverbindung* $C_6H_2(N_2)_2(SO_3)_2$, eines gelblichen krystallinischen Pulvers, aus welcher beim Kochen mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck eine *Disulfobenzolsäure* entsteht. Dieselbe bildet einen allmählich krystallinisch erstarrenden Syrup, ihr *Baryumsalz* eine glasige Masse, ihr *Bleisalz* $C_6H_4(SO_3)_2Pb + H_2O$ quadratische Prismen. Beim Kochen mit Wasser liefert die Azoverbindung die *Dioxydisulfobenzolsäure* (leicht lösliche lange vierseitige Nadeln), deren *Baryumsalz* $C_6H_2(OH)_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ aus wässeriger Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt wird. Bromwasserstoffsäure führt die Azoverbindung in *Dibromdisulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$ über, die sehr zerfliefslich ist und keine krystallisirenden Salze zu bilden scheint.

J. Post (1) sucht den Uebergang des *Orthosulfiphenols* in *Parasulfiphenol* dadurch zu erklären, dafs sich Orthosulfiphenol bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur mit Wasser in Phenol und Schwefelsäure umsetze :



$$C_6H_4(OH)SO_3H + H_2O = C_6H_5(OH) + SO_2(OH)_2$$

und dafs darauf die Schwefelsäure von neuem substituirend auf das Phenol einwirke, wodurch je nach den Umständen ein Gemisch von Ortho- und Parasulfiphenol oder auch nur letzteres entstehe. Die gewöhnliche Annahme, dafs sich bei niedriger Temperatur nur Orthosäure bilde, fand Post nicht bestätigt, Er konnte auch bei Kühlung durch Eis die Bildung reichlicher Mengen der Parasäure nicht verhindern. Die Trennung der Kaliumsalze beider Säuren gelingt am besten dadurch, dafs man die möglichst grofs gezogenen Krystalle kurze Zeit an der Luft

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1547.

liegen läfst; nur die des Orthosalzes verwittern und geben sich dadurch zu erkennen. Die Umwandlung der Ortho- in die Paraverbindung geht um so schneller von statten, je höher man erhitzt und je concentrirter die Lösung ist. Aber auch bei starker Verdünnung ist sie mit Sicherheit zu erkennen. Ebenso kann die vollständige Verwandlung bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur durch langandauerndeErwärmung vollzogen werden. — Die Bildung von Phenol aus Orthosulfiphenol wird bei Gegenwart von Schwefelsäure schon durch die Wärme des Wasserbades bewirkt. Orthosulfiphenolkalium verwandelt sich selbst bei langer und hoher Erwärmung nicht. Erhitzt man dasselbe im zugeschmolzenen Rohr mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich bei hoher Temperatur (200 bis 250°) nach kurzer Zeit, bei niedriger (100°) nach längerer eine ölige Schicht von Phenol ab. Wird die Röhre längere Zeit hindurch hoch erhitzt, so verschwindet das Phenol wieder und zwar in verdünnten Lösungen theilweise, in concentrirten vollständig, so dafs eine homogene Flüssigkeit entsteht, die jedenfalls Parasulfiphenol enthält. Erhitzt man Orthosulfiphenolkalium in concentrirter wässeriger Lösung mit einer zur Zersetzung desselben unzureichenden Menge Schwefelsäure, so geht die Abscheidung von Phenol weit schwieriger und langsamer von statten (1).

J. Remsen (2) theilte mit, dafs *Paratoluolsulfosäure* beim Schmelzen mit ameisens. Natron *Paratoluylsäure* liefert, ebenso wie die Parasulfobenzoësäure Terephtalsäure (3). Die Ausbeute ist stets schlecht, aber die Paratoluylsäure ist das einzige Product der Reaction.

E. A. Grete (4) bestätigte in der ausführlichen Mittheilung seiner (5) Untersuchung über Metabromtoluolderivate die Bildung nur *einer Metabromtoluolsulfosäure* und beschrieb folgende

(1) Ein Versuch, bei dem aus Paranitrosulfiphenol dargestelltes Paradiazosulfiphenol mit absolutem Alkohol längere Zeit auf 150° erhitzt wurde, lieferte ausschliefslich Orthosulfiphenol. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1412. — (3) Jahresber. f. 1872, 608. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 565; Ann. Chem. 177, 283. — (5) Jahresber. f. 1873, 661; f. 1874, 680.

neue Salze derselben. Das *Strontiumsalz* $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Sr + H_2O$ bildet farblose, mit breiter Basis zu Warzen vereinigte dreieckige kurze Blättchen und ist in wasserfreiem Zustande äufserst hygroskopisch. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in glänzenden klaren grofsen sechsseitigen Säulen, die sich häufig zu langen sechsseitigen Tafeln abplatten. Unter dem Mikroskop betrachtet sind die Tafeln von rhombischer Form und äufserst scharf ausgebildet. Das wasserfreie Salz ist fast nicht hygroskopisch. Das *Magnesiumsalz* $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Mg + 6H_2O$ krystallisirt in schneeweifsen, glänzenden, concentrisch-strahligen Nadeln und verliert sein Wasser erst über 200°. Es ist sehr leicht löslich und äufserst hygroskopisch. Das *Kupfersalz* $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Cu + 4H_2O$ wurde in blafsblauen, häufig rosettenförmig vereinigten rhombischen Tafeln erhalten. Seine neutrale Lösung ist schön grün und ebenso wird es bei 220° unter Verlust des Krystallwassers prachtvoll dunkelgrün, beim Erkalten hellgrün. Bei 250° tritt schon Bräunung ein. Das *Bleisalz* $(C_6H_3BrCH_3SO_3)_2Pb + 3H_2O$ gleicht im äufseren Ansehen dem chlors. Kali. Unter dem Mikroskop erscheint es in scharf ausgebildeten, rosettenförmig gruppirten Tafeln. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser äufserst leicht löslich; Alkohol scheidet es aus der wässerigen Lösung als eine ölartige Flüssigkeit ab, die beim Reiben krystallinisch erstarrt. Beim Schmelzen mit Kali liefert es *Salicylsäure*.

Parajodtoluol liefert nach H. Glassner (1) wie Parabromtoluol (2) mit Schwefelsäureanhydrid zwei isomere *Sulfosäuren*. *β-Parajodtoluolsulfosäure* wird bereitet, indem man eine Lösung von reinem Parajodtoluol (aus Paratoluidin) in Chloroform ganz allmählich mit einer Auflösung der berechneten Menge Schwefelsäureanhydrid in Chloroform versetzt. Sie bildet eine zerfliefsliche farblose Krystallmasse, die an Natronlauge bei 200° noch kein Jod abgiebt. *Kaliumsalz* $C_6H_3CH_3J . SO_3K + H_2O$; glänzende, sehr leicht lösliche Blättchen. *Natriumsalz* $C_6H_3 . CH_3 .$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 560. — (2) Jahresber. f. 1873, 655.

J.SO_3Na + $^1/_2 H_2O$; derbe Aggregate wetzsteinartiger, leicht löslicher Krystalle. *Baryumsalz* (C_6H_3.CH_3.J.$SO_3)_2Ba$ + H_2O; dünne Blättchen. Es ist das schwerlöslichste Salz. *Calciumsalz* (C_6H_3.CH_3.J.$SO_3)_2Ca$ + 3H_2O; seideglänzende, sehr lösliche Nadeln. *Kupfersalz* (C_6H_3.CH_3.J.$SO_3Cu)_2O$ + 6H_2O; hellblaue, leicht lösliche Blättchen. Das *Amid* C_6H_3.CH_3.J.SO_2NH_2 bildet farblose, bei 178 bis 179° schmelzende Nadeln, die in heifsem Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. — Das *Baryumsalz* der *α-Parajodtoluolsulfosäure* scheidet sich aus den letzten Mutterlaugen des *β*-Salzes nach sehr langem Verweilen über Schwefelsäure in langen, farblosen, sehr löslichen Nadeln von der Formel (C_6H_3.CH_3.J.$SO_3)_2Ba$ + 4H_2O aus, die ihren Wassergehalt beim Umkrystallisiren nicht ändern.

E. Schrader (1) versuchte, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution der *Phenolsulfosäuren* zu gewinnen, durch Destillation der *Anisol-* und *Phenetolsulfosäuren* mit Cyankalium zu den Nitrilen der entsprechenden Carbonsäuren zu gelangen, konnte Seinen Zweck jedoch nicht erreichen. Ein besseres Resultat gab die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, wobei die Paraphenolsulfosäure reichlich *Chinon* lieferte, die sog. Metaphenolsulfosäure keines. Schrader wiederholte auch die Oxydation der *Sulfanilsäure* und erhielt hierbei nicht den bei 66° schmelzenden Körper von Ador und Meyer (2), sondern reichliche Mengen bei 113° schmelzenden Chinons.

J. Remsen (3) hat Seine (4) Untersuchung über die *Parasulfobenzoësäure*, sowie Seine (5) Versuche über *Sulfosalicylsäure* (6) jetzt in deutscher Sprache ausführlich mitgetheilt. Auf die früheren Berichte verweisend, entnehmen wir aus der ersteren Abhandlung nur die noch nicht erwähnte Formel des *neutralen parasulfobenzoës. Baryums* $C_7H_4SO_5Ba$ + 2H_2O.

Aus Seiner (7) Untersuchung der *Sulfometa-* und *Sulfopara-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 759. — (2) Jahresber. f. 1870, 515. — (3) Ann. Chem. **178**, 275. — (4) Jahresber. f. 1871, 668 u. 686; f. 1872, 666; f. 1873, 677 u. 779; vgl. auch diesen Bericht S. 648. — (5) Jahesber. f. 1871, 692; f. 1873, 678. — (6) Ann. Chem. **179**, 107. — (7) Jahresber. f. 1874, 714.

brombenzoësäure theilte C. Böttinger (1) mit, dafs beide Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat *dieselbe Dioxybenzoësäure* liefern und zwar die von Barth und Senhofer (2) beschriebene, deren Schmelzpunkt Er bei 232 bis 233° findet. Beim Schmelzen mit ameisens. Natron giebt die Sulfometabrombenzoësäure, wie erwähnt (3), Trimesinsäure, die Sulfoparabrombenzoësäure dagegen eine Säure, welche sich sowohl im freien Zustande, wie als Barytsalz beim Kochen mit Wasser sehr leicht zersetzt in Kohlensäure, Terephtalsäure und eine Säure mit leicht löslichem Barytsalze. Von der Parasäure hat Böttinger noch das Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Blei-, Zink- und Silbersalz dargestellt. — Böttinger fand ferner, dafs die *Oxydation* der *Toluolsulfosäuren* bei einiger Vorsicht gelingt. Die erhaltenen Sulfobenzoësäuren lassen sich mit Hülfe der sauren Baryumsalze trennen. Die Orthosäure wurde durch die Bildung von Salicylsäure beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat nachgewiesen. — J. Remsen (4) bemerkt hierzu, dafs dieser Nachweis nicht stichhaltig sei, da auch die Orthotoluolsulfosäure selbst beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefere. Er hält Seine (5) früher ausgesprochene Ansicht aufrecht. Auf die Entgegnung Böttinger's (6) und eine Replik Remsen's (7) können wir hier nur hinweisen.

Parasulfaminbenzoësäure (8) wird nach J. Remsen (9) von heifser concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung gelöst; ebenso löst sie sich bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden. Kochende rauchende Schwefelsäure oder Salpetersäure führt die Parasulfaminbenzoësäure in Parasulfobenzoësäure über. Erst durch Kochen mit einem Gemisch beider Säuren bis zum Aufhören der Entwicklung rother Dämpfe gelang es, eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 374 u. 1587. — (2) Jahresber. f. 1871, 615. — (3) Jahresber. f. 1874, 714. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 838. — (5) Jahresber. f. 1873, 677. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 994. — (7) Daselbst, 1414. — (8) Jahresber. f. 1873, 779. — (9) Sill. Am. J. [3] 9, 117; Ann. Chem. 178, 288, 303.

neue substituirende Gruppe einzuführen. Die so erhaltene *Nitroparasulfobenzoësäure* giebt ein *Barytsalz*, $C_6H_3 . NO_2\left\{\begin{matrix}SO_2 . O\\CO . O\end{matrix}\right\rangle Ba + 1^1/_2 H_2O$, welches sich ziemlich leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser löst und in langen glänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Von der Nitrosulfobenzoësäure aus Metasulfobenzoësäure (1) ist sie wahrscheinlich verschieden. — *Orthotoluolsulfamid* wird durch Oxydationsmittel *nicht* in eine der Parasulfaminbenzoësäure entsprechende Säure übergeführt und überhaupt sehr wenig angegriffen.

Eine *isomere Cymolsulfosäure* ist von F. Fittica (2) durch gelindes Erwärmen von β-Nitrocymol (3) mit concentrirter Schwefelsäure erhalten worden. Nach dem Eingiefsen in Wasser und Erkalten des Gemisches scheidet sich die neue Substanz ab, welche man aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Cymolsulfosäure (4) durch ihren Schmelzpunkt (177°), ihre fast vollständige Unlöslichkeit in kaltem Wasser und dadurch, dafs sie aus heifsem Wasser in mikroskopischen dicken Prismen krystallisirt.

Nach R. Ebert und V. Merz (5) lassen sich die beiden isomeren *Naphtalindisulfosäuren* in der Form ihrer Chloride trennen. Das bei 227° schmelzende, in kleinen Prismen krystallisirende Chlorid ist schwerer löslich, das bei 159° schmelzende, welches schöne Tafeln bildet, leichter löslich. Die Trennung gelingt leicht, da ihr Mengenverhältnifs, wenn man von verschiedenen Fractionen des rohen Kaliumsalzes ausgeht, auch ganz verschieden ausfällt.

C. Senhofer (6) hat Seine (7) Methode zur Darstellung höher substituirter *Sulfosäuren* auch für das *Naphtalin* bewährt

(1) Limpricht u. Uslar, Jahresber. f. 1858, 274. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1860. — (3) Jahresber. f. 1873, 368 — (4) Vgl. z. B. Beilstein u. Kupfer, Jahresber. f. 1873, 684. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 917. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1486. — (7) Jahresber. f. 1874, 678.

gefunden. Erhitzt man dasselbe mit Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid drei bis vier Stunden lang auf 260°, so erhält man ein Product, aus welchem durch Behandlung mit Baryumcarbonat das *Baryumsalz* einer *Naphtalintetrasulfosäure* $C_{10}H_4(SO_3)_4Ba_2$ gewonnen wird, welches theils krystallinische Massen, theils derbe lange Prismen bildet. Das daraus dargestellte *Kaliumsalz* erscheint unter dem Mikroskop in drusenförmig verwachsenen Nadeln; es liefert sowohl beim Schmelzen mit Aetzkali als beim Destilliren mit Cyankalium krystallinische Substanzen.

Nach P. T. Cleve (1) existiren 2 verschiedene *Nitronaphtalinsulfosäuren* : die α-Säure wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphtalin oder durch Nitriren von α-Naphtalinsulfosäure erhalten, die β-Säure durch Nitriren von β-Naphtalinsulfosäure. Aus denselben entstehen durch Reduction die entsprechenden α- und β-Amidonaphtalinsulfosäuren. Eine dritte, die γ-Amidonaphtalinsulfosäure, bildet sich aus Naphtylamin und Schwefelsäure (2). Genauer beschrieben sind zunächst die α-Verbindungen. — Nitronaphtalin löst sich leicht und unter Erwärmung in Schwefelsäure. Man digerirt die Mischung einen Tag auf dem Wasserbade und verdünnt das schwarze und syrupöse Product mit dem gleichen Volum Wasser. Es scheidet sich zuerst das überschüssige Nitronaphtalin, dann die rohe Sulfosäure aus, welche man von der Mutterlauge trennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heißem Wasser mit Hülfe von Thierkohle reinigt. Die *α-Nitronaphtalinsulfosäure* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3H + 4H_2O$ krystallisirt in ziemlich langen flachen gelblichen Nadeln, die sich sehr leicht in kaltem und warmem Wasser, aber sehr wenig in verdünnter Schwefelsäure lösen. Sie löst sich auch in Alkohol, etwas schwierig in Aether. Ihr Geschmack ist sehr bitter. Ueber Schwefelsäure verliert sie schnell 2 Mol. Wasser, die anderen beiden bei 100 bis 110°. Ihre Salze, welche leicht

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 506. — (2) Vgl. Schmidt und Schaal, Jahresber. f. 1874, 718.

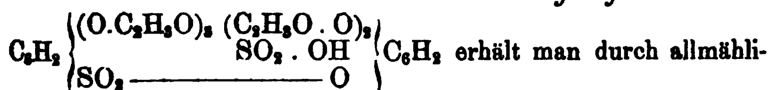
aus den entsprechenden Carbonaten erhalten werden, sind alle mehr oder minder in Wasser löslich, sehr krystallisationsfähig und auch bei hohen Temperaturen (200 bis 220°) beständig. Sie sind gelblich, bräunen sich aber häufig am Licht. *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3K + H_2O$, sechsseitige Tafeln, ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem (in 47 Th. von 15°). *Ammoniumsalz* $2[C_{10}H_6(NO_2)SO_3 . NH_4] + 3H_2O$; biegsame, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, welche ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren. *Natriumsalz* $2[C_{10}H_6(NO_2)SO_3Na] + H_2O$; glänzende, sehr lösliche Tafeln. *Silbersalz* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3Ag$; gelbe lichtbeständige, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle. *Baryumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 3H_2O$; dünne flache Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. *Calciumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ca + 2H_2O$; flache perlmutterartige Nadeln, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser. *Magnesiumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mg + 3H_2O$; sehr lösliche perlmutterartige Tafeln, welche die Hälfte des Krystallwassers bei 150°, den Rest bei 200° verlieren. *Zinksalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Zn + 6H_2O$; verliert über Schwefelsäure $4H_2O$, den Rest bei 200°. Es ist ziemlich löslich. *Bleisalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$; glänzende Blättchen, die bei 200° $2H_2O$ abgeben. *Mangansalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mn + 2H_2O$; flache, schmutziggelbe Tafeln, die sich über Schwefelsäure nicht verändern. *Kupfersalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Cu + 4H_2O$; glänzende, schön grüne Prismen, über Schwefelsäure unveränderlich. Der *Aethyläther* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3 . C_2H_5$, aus dem Silbersalz durch Aethyljodid erhalten, bildet gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 101°, die sich sehr leicht in Wasser und siedendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Aether lösen. Das *Chlorid* $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$ wird durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Kalisalz, Auswaschen mit kaltem Wasser und Krystallisation aus kochendem Aether in glänzenden gelblichen Nadeln erhalten, welche bei 113° schmelzen. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht daraus das *Amid* $C_{10}H_6(NO_2)SO_2 . NH_2$, das aus Alkohol in flachen gelblichen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei etwa 225°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und

Aether, mehr in kochendem Alkohol. — Kocht man α-Nitronaphtalinschwefelsäure mit Schwefelammonium und sättigt die braune Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich *α-Amidonaphtalinsulfosäure* $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$ ab. Durch Abpressen, nochmaliges Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt stellt dieselbe ein weifses, voluminöses, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches sich an der Luft besonders im feuchten Zustande roth färbt. Sie ist wasserfrei. Ihre Salze krystallisiren sehr gut und sind im Allgemeinen sehr löslich. Im feuchten Zustande röthen sie sich mehr oder minder, ihre Lösungen besitzen eine viel geringere grüne Fluorescenz als die der Naphtylaminsulfosäure. Das *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K + H_2O$ bildet strahlige, sehr lösliche Nadeln, welche das Krystallwasser bei 100° verlieren. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in sehr löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + H_2O$ bildet sehr lösliche perlmutterglänzende Blättchen und giebt noch nicht bei 100°, aber bei 140° das Wasser ab. Das *Silbersalz* stellt einen amorphen, in Wasser löslichen, sehr zersetzlichen Niederschlag dar. *Baryumsalz* $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ba + 6H_2O$; kleine Prismen, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren. Ebenso verhält sich das *Calciumsalz* $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ca + 9H_2O$; dreiseitige Tafeln. *Magnesiumsalz* $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Mg + 8H_2O$; sehr lösliche Nadeln. *Bleisalz* $[C_{10}H_6[NH_2)SO_3]_2Pb + 4H_2O$; Warzen, die aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehen. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$. Kupferlösungen geben mit dem Natriumsalz eine intensiv violette, stark fluorescirende Flüssigkeit; zugleich scheiden sich glänzende Nadeln und amorphe Materien aus. — *α-Diazonaphtalinsulfosäure* $C_{10}H_6\left\langle{N=N \atop SO_3}\right\rangle$ bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in schwachem Alkohol suspendirte α-Amidonaphtalinsulfosäure und ist ein gelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, wenig lösliches Pulver von nur schwach explosivem Charakter. Beim Kochen mit Wasser löst sie sich unter Stickstoffentwicklung zu einer fuchsinrothen Flüssigkeit, welche eine Oxysulfosäure enthalten mufs. Die Isolirung der-

selben gelang nicht, aber beim Eindampfen und Schmelzen mit Kali wurde ein *α-Dioxynaphtalin* (1) erhalten. Erwärmt man die Diazosäure mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht eine rothe Lösung, welche mit Kali ein wenig lösliches Salz bildet.

G. Auerbach (2) behandelte *Dichloranthracensulfosäure* mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure bei 220°. Unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung eines schwarzen unlöslichen Rückstandes entsteht eine braunrothe Sulfosäure, welche ein rothgefärbtes Natronsalz liefert. Dieses giebt eine violette Natronschmelze, welche jedoch kein Alizarin enthält.

H. Schiff (3) hat Seine (4) Untersuchung über die *Synthese geschwefelter Gerbsäuren* im Zusammenhang mitgetheilt. Zur Vervollständigung der früheren Berichte ist nur Weniges nachzutragen. Von Sulfosäuren zweiatomiger Phenole wurde bis jetzt nur die *Trichlorhydrochinonsulfosäure* der Einwirkung des Phosphoroxychlorids unterworfen. Diese Säure, welche nach den Angaben von Gräbe (5) aus Trichlorhydrochinon und Natriumdisulfit dargestellt war, besitzt an sich schon einige Reactionen der Gerbsäure. Bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid entwickelt sich viel Salzsäuregas und nach mehrmaliger Ausfällung aus der wässerigen Lösung mittelst Salzsäure erhält man eine gefärbte amorphe Substanz, welche alle Gerbstoffreactionen zeigt und dieselben durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure theilweise wieder verliert. — Eine *Pentaacetylsulfotanninsäure*



$C_6H_2\left\{\begin{matrix}(O.C_2H_3O)_3 & (C_2H_3O.O)_2 \\ & SO_2.OH \\ SO_2 & \text{———} \; O\end{matrix}\right\}C_6H_2$ erhält man durch allmähliches Eintragen von Sulfotanninsäure in ein Gemisch gleicher Volume Eisessig und Essigsäureanhydrid, worin sie sich schon in der Kälte löst. Man erwärmt noch etwa zwei Stunden am Rückflußkühler, destillirt dann überschüssige Säure und Anhydrid ab, versetzt mit viel Aether, wäscht die krystallini-

(1) Dieser Bericht S. 458. — (2) Chem. News 32, 241, 254; Am. Chemist 6, 228. — (3) Ann. Chem. 178, 171. — (4) Jahresber. f. 1872, 611; f. 1873, 685. — (5) Jahresber. f. 1867, 658.

sche Fällung mit Alkohol und löst dann in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in kleinen orangefarbenen Kryställchen aus, die sich nicht in Wasser, aber in caustischen Alkalien lösen. Wendet man zur Darstellung der Acetylverbindung reines Essigsäureanhydrid an, so erhält man ein flockig-krystallinisches *Tetraacetylderivat*, wahrscheinlich $C_6H_2\left\{\begin{matrix} SO \text{———————} O \\ (O.C_2H_3O)_2\ (O.C_2H_3O)_2 \\ O \text{———————} SO_2 \end{matrix}\right\}C_6H_2$. Die *Sulfopyrogallolsäure* selbst liefert mit Essigsäureanhydrid kein zugehöriges Acetylderivat, sondern Triacetylpyrogallol neben einem orangefarbenen, in Alkohol kaum löslichen Pulver, welches auch nur wenig Schwefel enthält. Bezüglich der Bildung der Sulfopyrogallolsäure macht Schiff auf eine Mittheilung von Personne (1) aufmerksam, welche diesen Gegenstand behandelt und nicht in den Jahresber. übergegangen ist, daher hier darauf verwiesen sein mag. — Das früher (2) erwähnte *Kaliumsalz der Sulfophloroglucinsäure* krystallisirt aus verdünntem Weingeist in platten Nadeln, welche bei 100° getrocknet der Formel $C_6H_2(OH)_3SO_3K$ entsprechen.

E. Linke (3) hat die bisher wenig bekannte *Anthracensulfosäure* (4) aufs Neue untersucht und in zwei isomeren Modificationen erhalten. Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermafsen. 1 Theil Anthracen wird mit 3 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure in einer Schale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren so lange erwärmt, bis eine in Wasser gelöste Probe schwach braun gefärbt ist, d. h. so lange, bis der gröfste Theil des Anthracens in Sulfosäure umgewandelt ist und nur wenig schmierige Producte gebildet worden sind. Aus der verdünnten und siedend mit Bleicarbonat neutralisirten Lösung krystallisirt zuerst das β-Salz in zu Krusten oder Büscheln vereinigten wenig entwickelten Säulen aus, später das

(1) Bull. soc. chim. [2] 19, 169; 20, 581; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 1419 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1872, 613. — (3) J. pr. Chem. [2] 11, 222. — (4) Jahresber. f. 1868, 394.

α-Salz in dunkeln Krusten oder harten Warzen. Man reinigt beide durch Umkrystallisiren (das β-Salz aus siedendem Wasser), Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und abermaliges Sättigen des Filtrates mit Bleicarbonat. An Quantität überwiegt das weit löslichere α-Salz — Die *α-Anthracenmonosulfosäure* $C_{14}H_9SO_3H$ krystallisirt in gelblichen luftbeständigen Säulen oder Tafeln, die sich in kaltem Wasser reichlich, in heifsem nicht viel mehr lösen. Das *α-Bleisalz* $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 4H_2O$ bildet hellgelbe Blättchen, sehr leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser löslich. *α-Baryumsalz* $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 6H_2O$; gelbliche Nadeln, noch leichter löslich als das Bleisalz. *α-Natriumsalz,* mikroskopische Blättchen, die sich in heifsem Wasser etwas mehr als in kaltem lösen. — Die *β-Anthracenmonosulfosäure* $C_{14}H_9SO_3H$ bildet schöne lange hellgelbe Säulen, die luftbeständig und in Wasser schwer löslich sind. *β-Bleisalz* $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 7H_2O$; gelblich-weifse Säulen, sehr wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser löslich. *β-Baryumsalz* $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba + 7H_2O$; schwach gelbliche perlmutterglänzende Tafeln, etwas löslicher als das Bleisalz. *β-Natriumsalz,* lange gelbliche Säulen, in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem etwas leichter. — Durch Schmelzen der beiden Sulfosäuren mit Alkalihydrat erhielt Linke die oben (S. 449) beschriebenen Anthrole.

A. G. Ekstrand (1) machte Mittheilung über *Sulfosäuren des Retens.* Läfst man in der Kälte Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid durch Reten absorbiren, so färbt sich dieses grünlich, später schwarz und beim Versetzen mit Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat erhält man ein Baryumsalz, dem wahrscheinlich die Formel $[C_{18}H_{15}(SO_3)_3]_2Ba_3 + 3H_2O$ zukommt. In einem Gemenge von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure löst sich das Reten in der Kälte langsam auf und nach einiger Zeit scheidet sich eine krystallinische Masse aus. Versetzt man das Product mit Wasser, neutralisirt mit Bleicarbonat und dampft ein, so scheidet sich zunächst ein Bleisalz der *Reten-*

(1) In der S. 408 mitgetheilten Abhandlung.

disulfosäure in feinen Nadeln aus, während ein anderes Salz in der Mutterlauge gelöst bleibt. Die aus diesem Bleisalz abgeschiedene Disulfosäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$ bildet kleine farblose Nadeln und scheint $^1/_2$ Mol. Krystallwasser (gef. 2·79 Proc.) zu enthalten. 100 Th. kaltes Wasser lösen 42 Th. derselben. In Alkohol ist sie weniger, gar nicht in Aether löslich. Beim Erhitzen auf 270° liefert sie unter theilweiser Verkohlung ein weifses voluminöses Sublimat. Das *Kaliumsalz* $C_{18}H_{16}(SO_3)_2K_2$ krystallisirt in flachen Nadeln und löst sich in 12 Th. kaltem Wasser. Das *Natriumsalz* $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Na_2$ bildet farblose flache Nadeln. Das *Baryumsalz* $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in prismatischen Nadeln und löst sich in 75 Th. kaltem Wasser. Das *Calciumsalz* $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$ scheidet sich in farblosen Tafeln aus und ist löslicher als das Baryumsalz. Das *Magnesium-*, *Zink-* und *Kupfersalz* bildet feine Nadeln. Das *Bleisalz* $C_{18}H_{16}(SO_3)_2Pb + H_2O$ krystallisirt in flachen Nadeln. Es löst sich in 90 Th. kaltem Wasser und ist in Alkohol unlöslich.

Amine der Fettreihe.

Nach W. Weith (1) gelingt es, den Salmiak beim Behandeln mit überschüssigem Methylalkohol vollkommen zu methyliren. So gewinnt Er beim Erhitzen von 2 g Salmiak mit 12 cbcm reinem Methylalkohol während 10 Stunden auf 280 bis 285° gasförmigen *Methyläther*, *Trimethylaminchlorhydrat* und *Tetramethylammoniumchlorür*. Beim Erhitzen von 3 g Salmiak mit 12 cbcm Methylalkohol während 6 Stunden auf 280 bis 285° erhält Er *Methylamin*, *Methyläther*, *Trimethylaminchlorhydrat* und *Tetramethylammoniumchlorür*. — Weniger energisch wirkt Aethylalkohol auf Salmiak, wobei etwas *Aethylamin* entsteht.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 458.

Weith theilt auch Versuche mit, welche die Empfindlichkeitsgrenzen der *Senfölreaction* zum Gegenstand haben. Indem Er die Zerlegung des äthylsulfocarbaminsauren Aethylamins mit Eisenchlorid bewirkt, vermag Er noch Senföl nachzuweisen, wenn Er einem cbcm Alkohol 3 mg Aethylamin beimengt.

H. Schwarz (1) gewinnt bei der Destillation von Fäcilien mit Kalk neben Ammoniak sehr kleine Mengen *Methylamin*. Er trennt die beiden Basen durch fractionirtes Umkrystallisiren der schwefelsauren Salze.

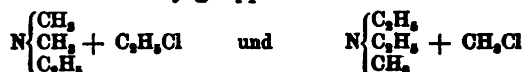
J. Tscherniak (2) erwähnt einer Methode, welche gröfsere Mengen *Diäthylamin* darzustellen gestattet. Er erhält bei der Destillation von salzsaurem Aethylamin mit Chlorcalcium ein dünnflüssiges Oel, welches zwischen 75 und 95° übergeht und aus dem obige Base gewonnen wird.

O. Wallach und L. Claisen (3) bestätigen die Beobachtung Carstanjen's, dafs bei der Oxydation von *Aethylamin* mittelst übermangansauren Kalis schon in der Kälte *Aldehyd* resp. Essigsäure gebildet wird, finden aber, entgegen der Behauptung jenes Forschers, dafs das aus Häringslake gewonnene *Trimethylamin*, bei gleicher Behandlung, nur *Ameisensäure* und nicht Propylaldehyd liefere. Reines *Triäthylamin* liefert bei der Oxydation Kohlensäure und Essigsäure, *Dimethylanilin* dagegen Kohlensäure und Oxalsäure. Die Oxydation des Dimethylanilins verläuft noch energisch, wenn zu einer Lösung von 10 g desselben in 50 cbcm Wasser allmählich eine Lösung von 40 g übermangansaurem Kali in 700 cbcm Wasser gefügt werden. Bei der Oxydation von *Anilin* gewinnen Sie gleichfalls Kohlensäure und Oxalsäure, dagegen kein Azobenzol, wie diefs von Glaser früherhin angegeben worden war. Auffallend war Ihnen dabei der penetrante Geruch nach *Pseudonitril*, dessen Menge indessen zur Abscheidung nicht hinreichte. Bei der Oxydation von *Acetonitril* gelingt Ihnen nur die Isolirung von Kohlensäure und Essigsäure.

(1) Dingl. pol. J. **218**, 217. — (2) Bull. soc. chim. [2] **24**, 451. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1287.

W. Lossen (1) untersuchte die Einwirkung von *Triäthylamin* auf *Jodmethyl* und von *Diäthylmethylamin* auf *Jodäthyl* von theoretischem Gesichtspunkte aus. Er beobachtete, dafs bei der Behandlung von Diäthylamin mit Jodmethyl nicht glatt Diäthylmethylaminjodhydrat, sondern neben unverändertem Diäthylamin ein durch Kalilauge nicht zerlegbares Ammoniumjodid gebildet wird.

V. Meyer und M. Lecco (2) bereiteten durch Vereinigung von Dimethylamin mit zwei Aethylgruppen und von Diäthylamin mit zwei Methylgruppen die Salze :



$$N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases} + C_2H_5Cl \quad \text{und} \quad N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{cases} + CH_3Cl$$

und unterwarfen dieselben einem genauen vergleichenden Studium, welches ihre vollkommene Identität ergab. Sie erwärmen eine concentrirte, wässerige, titrirte Lösung von aus Nitrosodimethylanilin (3) bereitetem Dimethylamin mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodäthyl auf 80° und gewinnen als Reactionsproduct wesentlich die Jodide von Dimethylamin und *Dimethyldiäthylammonium*. Nach Zersetzung des Dimethylaminjodhydrates mit Kali und Destillation gewinnen Sie aus dem Rückstand das *Dimethyldiäthylammoniumjodid* rein. Das durch Chlorsilber daraus gewonnene *Dimethyldiäthylammoniumchlorid* erstarrt über Schwefelsäure zu einer grofskrystallinischen Salzmasse. Es zerfliefst an feuchter Luft, löst sich in Alkohol und schmilzt noch nicht bei 290°. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben, orangefarbenen Prismen. Das Sulfat und Nitrat der Base krystallisiren nur über Schwefelsäure und zerfliefsen momentan an der Luft. Das Goldsalz ist ein gelber flockiger Niederschlag. Die alkoholische Lösung des Chlorids giebt mit Chlorzink eine im Ueberschufs des letzteren vollkommen lösliche Fällung. — Bei der Bereitung des Dimethyldiäthylammoniumjodids entsteht eine tertiäre Base in untergeordneter Menge. — Das Dimethyldiäthyl-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 47. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 233 und 936. — (3) Jahresber. f. 1874, 780.

ammoniumchlorid spaltet sich bei der trockenen Destillation in Chlormethyl, Methyldiäthylamin und wahrscheinlich in Spuren Aethyldimethylamin. Zwischen 14 und 16° lösen 1000 Theile Wasser 10 bis 10,5 Theile des Platindoppelsalzes. Das Dimethyldiäthylammoniumpikrat krystallisirt aus Wasser in centimeterlangen, diamantglänzenden, sehr zerbrechlichen Nadeln, welche bei 285° C. schmelzen. Die vorstehend genannten Salze werden mit genau den nämlichen Eigenschaften aus *Diäthyldimethylammoniumjodid* gewonnen. Zu dessen Bereitung lassen Sie sehr allmählich und tropfenweise Diäthylamin zu gut gekühltem Jodmethyl tropfen. Nebenbei entstehen kleine Mengen Methyldiäthylamin. — In einer weiteren Mittheilung beschreiben V. Meyer und M. Lecco die vollkommen identischen, krystallographischen Eigenschaften der beiden *Pikrate* genannter Ammoniumverbindungen und erörtern die Möglichkeit eines Platzwechsels während der Reaction. Die angestellten Versuche entscheiden nicht zu Gunsten einer solchen Annahme.

Ad. Claus und Dörrenberg (1) untersuchten die Destillationsproducte des *Chlorhydrinimids* (2). Sie unterwarfen je 25 bis 30 g dieses Körpers der trockenen Destillation in kleinen Retörtchen. Unter bedeutender Zersetzung und Abscheidung von viel Kohle destillirt eine Flüssigkeit, welche sich in zwei Schichten trennt. Die untere wässerige Schicht enthält Salmiak, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, die obere besteht aus einem tiefbraun gefärbten, dickflüssigen Oel. Die Quantität des letzteren ist sehr gering. Es löst sich in Aether und Salzsäure. Der Geruch und das Studium der Platindoppelsalze der gewonnenen Base läfst deren verwandtschaftliche Beziehungen zu *Coniin* und *Nicotin* vermuthen.

L. Henry (3) gewinnt bei der geeigneten Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung von salzsaurem *Allylamin* feine Nadeln. Dieselben verwandeln sich beim Umkrystallisiren aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 244. — (2) Jahresber. f. 1873, 688. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 399.

Alkohol in schön ausgebildete Prismen und besitzen die Zusammensetzung $(C_3H_5Br_2NH_2)HCl$. Das *Platindoppelsalz* dieses Körpers krystallisirt in schönen rothen Tafeln. Das *Allylamindibromid* ist ein in Wasser wenig lösliches Oel, welches, wahrscheinlich unter Zersetzung, über Schwefelsäure zur harzigen braunen Masse eintrocknet. Wässeriges salzsaures Allylamin vermag auch *Chlorjod* zu binden. Das Additionsproduct löst sich in Wasser, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem Harz ein. Das Platindoppelsalz kann krystallisirt erhalten werden.

N. Lubavin (1) bestätigte durch Analysen die von Debus für das *Glyoxalin* (2) aufgestellte Formel, ist aber geneigt, demselben das Molekül $C_6H_8N_4$ zu geben. Er wies *Ameisensäure* unter den Reactionsproducten von Ammoniak auf *Glyoxal* nach und erklärt mit Hülfe derselben die Bildung des *Glyoxalins* in Uebereinstimmung mit Debus.

W. Heintz (3) studirt das Verhalten des salzs. *Diacetonamins* in der Hitze, indem Er das Salz im Luftbade zunächst bei 130 bis 140° und endlich bei 180° destillirt. Im Rückstand behält Er wesentlich Salmiak und eine kleine Menge eines basischen Körpers, dessen Natur Er nicht festzustellen vermag. Durch fractionirte Destillation zerlegt Er das Uebergegangene in bei 55 bis 60° siedendes *Aceton* und in bei 130 bis 133° siedendes *Mesityloxyd*.

W. Heintz (4) weist die Behauptungen von Sokoloff und Latschinoff, (5) „Er hätte *Mesityloxyd* statt *Diacetonamin* in Händen gehabt" zurück, indem Er die Eigenschaften der beiden Substanzen in eingehender Weise vergleicht. Das saure Oxalat des Diacetonamins bildet grofse, wasserklare Krystalle; die daraus dargestellte Base löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse. Die wässerige Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. Die abweichenden Eigenschaften des Diacetonamins früherer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 768 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1858, 399. — (3) Ann. Chem. 178, 252. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, [illegible] — (5) Jahresber. f. 1874, 721.

Darstellung glaubt Heintz einem Gehalte von *Dehydrotriacetonamin* zuschreiben zu können. Die ersten Tropfen des Diacetonamins gehen bei 110°, die Hauptmenge bei 150° über, es scheint also Zersetzung während der Destillation stattzufinden.

W. Heintz (1) umgeht die langwierige und kostspielige Trennung der Platindoppelsalze des *Diacetonamins* und *Triacetonamins* (2), benutzt vielmehr, nach dem Vorgange von Sokoloff und Latschinoff, zur Reindarstellung dieser Basen das verschiedene Verhalten gegenüber Oxalsäure. Das neutrale oxals. Triacetonamin entsteht durch Verdunsten einer Lösung von 11 Th. krystallisirter Base und 4 Th. krystallisirter Oxalsäure und bildet lange, nadelförmige, wasserfreie Krystalle, welche sich in kaltem und heifsem Wasser leicht, aber in Alkohol, selbst in siedendem, nur schwer lösen. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen erst weit über 100° unter Bildung braungefärbter Destillationsproducte. Das *saure oxals. Triacetonamin* entsteht aus dem neutralen Salz durch Zufügen der berechneten Menge Oxalsäure. Es bildet grofse, trikline, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche von Alkohol und Aether zersetzt werden, unter Hinterlassung des neutralen Salzes. Die Trennungsmethode der oxals. Salze von Ammoniak, Di-, Dehydrotri- und Triacetonamin richtet sich nach den relativen Mengen der einzelnen Basen und beschreibt Heintz eine solche in ausführlicher Weise für den Fall, dafs Triacetonamin vorwaltet. Die freie Base ist endlich noch von *Isotriacetonamin* zu trennen. Heintz und Behrend führen den Nachweis, dafs beim Erhitzen von Diacetonamin mit Aceton im geschlossenen Rohr auf 100° nicht nur Triacetonamin, sondern auch Dehydrotriacetonamin nebst anderen Producten gebildet werden. Die Umwandlung von Diacetonamin in Triacetonamin erfolgt schon beim Kochpunkt des ersteren in reichlichem Grade. Das Triacetonamin krystallisirt in Tafeln oder Nadeln. Aus wasserhaltigem Aether schiefst die

(1) Ann. Chem. 178, 305. — (2) Jahresber. f. 1874, 528.

Base mit einem Molekül Wasser in Tafeln an. Das Triacetonamin sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt in wasserfreiem Zustand bei 34·6°, in wasserhaltigem bei 58°. Es geht bei rascher Destillation fast unzersetzt über. Das *Sulfat* bildet feine, nadelförmige oder prismatische Krystalle, welche sich in kaltem und heifsem Wasser leicht, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. Wird am Besten aus 75 bis 80procent. Alkohol umkrystallisirt. Das *Nitrat* bildet grofse Krystalle und wird mittelst Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt. Das *Acetat* ist wegen seiner Leichtlöslichkeit nur schwer zu erhalten. Das neutrale *weins. Triacetonamin* in löst sich leicht in Wasser, und krystallisirt aus Alkohol in rhombischen oder sechsseitigen Tafeln aus. Das *saure weins. Salz* krystallisirt nicht und gleicht im Verhalten zu Alkohol und Aether dem sauren Oxalat.

W. Heintz (1) beobachtete bei der Darstellung der Platindoppelsalze des Di-, Tri- und Dehydrotriacetonamins bisweilen halbkugelförmige Aggregate kleiner, orangegelber, prismatischer Krystalle, welche das Salz einer neuen Base, des *Isotriacetonamins*, sind. Das oxals. Salz desselben begleitet das Triacetonaminoxalat hartnäckig. Die Basen sind mittelst Aether zu trennen, wodurch das Isotriacetonamin in der Mutterlauge bleibt. Das Platindoppelsalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, von welchen das eine schon an trockener Luft, das andere erst beim Erhitzen entweicht. Bei 14° C. lösen 100 Th. Wasser 9·57 Th. des Triacetonaminplatinchlorids (wasserfrei) und 8·65 Th. des wasserfreien Isosalzes. Bei der Abscheidung der Base aus dem Isotriacetonaminplatinchlorid und Krystallisiren aus Aether beobachtet Er das Auftreten der quadratischen Krystalle des wasserhaltigen Triacetonamins und schliefst in Folge einiger Versuche, dafs die oben beschriebenen, warzenförmigen Platinsalzkrystalle zusammengesetzt seien aus einem Molekül Platinchlorid, einem Molekül salzs. Triacetonamin und einem Molekül salzs. Isotriacetonamin. Eine gute Scheidungsmethode des Isotriacetonamins vom Triace-

(1) Ann. Chem. 178, 326.

tonamin vermochte Heintz nicht aufzufinden und gelang Ihm auch nicht die Darstellung eines ansprechenden Derivates der ersteren Verbindung.

W. Heintz (1) bestätigt durch erneute Analysen die Richtigkeit der von Ihm für das *Dehydrotriacetonamin* gegebenen Formel und zeigt, dafs sich das Platindoppelsalz dieser Base in der Zusammensetzung wesentlich von dem Städeler'schen *Acetoninplatinchlorid* unterscheidet (2).

S. E. Philipps (3) vertheidigt in einer längeren Mittheilung den einbasischen Charakter der Aethylen- und anderer *Polyamine.* Er hält die Harnsäure und die Mycomelinsäure für Amide, welche Metallderivate zu liefern im Stande sind und nicht für wahre Säuren und bestreitet, dafs Aethenyl ein dreiatomiges Radical und Amidotriglycolsäure eine dreibasische Säure sei. Er zeigt, dafs das Molekül des *Guanamins* 16 und nicht 20 Wasserstoffatome enthält, dafs in einer von Claus gegebenen Triaminformel ein Wasserstoffatom fehle und stellt einige sehr interessante Sätze auf, die wir indessen hier nicht anführen können.

Aromatische Amine.

H. Schiff (4) theilt die Resultate einer von Ihm schon vor längerer Zeit ausgeführten Untersuchung zur Erkennung der Zersetzungsproducte des von Claus (5) beschriebenen Anilinderivates des Glycerins $C_3H_5\langle {OH \atop (NH\,.\,C_6H_5)_2}$ mit und zeigt, dafs die bei etwa 200° entstehenden Producte aus durch Wasserabspaltung entstandenen Condensationsproducten des Dianilids bestehen.

(1) Ann. Chem. 178, 332. — (2) Jahresber. f. 1859, 358. — (3) Chem. News 32, 1. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 442 (Corresp.); Ann. Chem. 177, 227; Gazz. chim. ital. 1875, 184. — (5) Dieser Bericht S. 671.

J. J. Coquillon (1) macht es wahrscheinlich, daſs die Bildung von *Anilinschwarz* durch nascirenden Sauerstoff geschehen könne. Schwarze Substanzen erhält Er, indem Er Anilinsalze der Elektrolyse unterwirft.

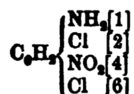
D. Amato (2) gewinnt bei der Einwirkung von wasserfreiem Chloral auf *Anilin* in verschiedenen Mengen- und Reactionsverhältnissen quadratische Tafeln von der Zusammensetzung $CCl_3 . CH\begin{cases}NH . C_6H_5\\ NH . C_6H_5\end{cases}$. Die Substanz löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, nicht in Wasser und schmilzt bei 100°. Das Monochlorhydrat der Base ist in Wasser und Alkohol leicht, aber nicht in Aether löslich. Das Platindoppelsalz bildet goldfarbene Blättchen. Die Base vermag sich mit Jodäthyl zu vereinigen. Sie giebt beim Erhitzen mit Kali oder Kalk Ammoniak, Wasser und Anilin, sowie ein bei 180 bis 200° siedendes Oel. Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, das Dichlorhydrat darzustellen, welches indessen schon bei 60° ein Mol. Salzsäure abgiebt und in das bei 196° schmelzende Monochlorhydrat übergeht.

E. Mills (3) beschreibt eine Trennungsmethode der Mono-, Di- und Triderivate, welche bei der *Einwirkung von Chlor u. s. w. auf ein Anilid* entstehen. Die Triderivate scheidet Er mit verdünnter Salzsäure ab da sie in Folge ihres neutralen Charakters von derselben nicht gelöst werden. Die Monoderivate trennt Er von den Diderivaten mit Hülfe der salzsauren Salze, von denen diejenigen der Derivate in heiſsem Wasser schwer löslich sind. Bei der Behandlung von in Wasser suspendirtem *Acetanilid* mit überschüssigem Chlor oder Brom und Erhitzen des mit Weingeist befeuchteten Productes mit pulverisirtem Kali, entstehen wesentlich Mono- und Triderivate. Dieselben Producte entstehen auch, wenn die Dämpfe von Brom und Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Anilin in dem zwei- bis dreifachen Vol. Eisessig geleitet werden. Mills giebt Regeln zur reichlichen Ge-

(1) Compt. rend. 81, 408; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1854 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 461. — (3) Ann. Chem. 176, 352; Chem. Soc. J. 1875, 647.

winnung eines bestimmten Productes. Jod scheint sich Aniliden gegenüber anders wie Chlor und Brom zu verhalten. *Monochloranilin* schmilzt bei 69·69°, *Trichloranilin* bei 77·05°. Das von Lesimple bei der Reduction von *Nitrotrichlorbenzol* erhaltene *Trichloranilin* schmilzt bei 96·5° und ist nach Mills von jenem verschieden. *Monobromanilin* schmilzt bei 61·8°, *Dibromanilin* bei 78·82°, *Tribromanilin* bei 116·22°. Den Schmelzpunkt von Monojodanilin findet Er nicht constant und betrachtet Er demzufolge Sein Product als unrein.

O. N. Witt (1) empfiehlt zur Darstellung von *Dichlornitroanilin*



folgendes Verfahren. Acetanilid wird nach der Methode von Körner (2) in Portionen von je 6 g durch Eintragen in Salpetersäure von 1·465 (je 20 g) nitrirt. Das ausgewaschene und ausgepreſste Nitracetanilid wird mit wenig ganz concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und nach vollendeter Verseifung Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten scheiden sich alle gebildeten harzigen Nebenproducte ab. Man vermischt nun die filtrirte Flüssigkeit mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure und setzt von einer kalt gesättigten Lösung von chlors. Kalium so lange hinzu, bis die Anfangs entstehende dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit verschwunden und ein citronengelber Niederschlag entstanden ist. Nach einigen Minuten gieſst man in Wasser, sammelt den Niederschlag und krystallisirt nach dem Auspressen aus einem Gemisch von Essigsäure und Alkohol um. Das Dichlornitranilin krystallisirt in kurzen feinen citronengelben Nädelchen und schmilzt bei 188°. Durch längeres Kochen mit Acetylchlorid geht es in das entsprechende *Dichlornitracetanilid* $C_6H_2Cl_2(NO_2)(NH . C_2H_3O)$ über. Dieses krystallisirt aus Alkohol in sehr glänzenden, groſsen, stern-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 143. — (2) Dieser Bericht S. 344.

förmig gruppirten Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 210°. — Bei Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das oben beschriebene Dichlornitranilin das *Dichlorphenylendiamin* $C_6H_2\begin{matrix}Cl_2[2, 6]\\(NH_2)_2[1, 4]\end{matrix}$, welches in glänzenden, flachen, bei 123·5° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die im feuchten Zustande sich leicht bräunen. Das *salzs. Salz* bildet lange Nadeln, das *Zinndoppelsalz* silberglänzende Blättchen. — Behandelt man das Dichlornitranilin mit Salpetrigsäureäther und versetzt darauf die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet sich das von Körner (1) sowie von Witt (2) beschriebene Dichlornitrobenzol $C_6H_3\begin{cases}Cl_2[3, 5]\\NO_2[1]\end{cases}$ (3) aus, welches bei Reduction mit Zinn und Salzsäure *Dichloranilin* $C_6H_3\begin{cases}Cl_2[3,5]\\NH_2[1]\end{cases}$ liefert. Dieses krystallisirt aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in langen weifsen brüchigen Nadeln vom Schmelzp. 50·5°. Die *Acetylverbindung* bildet strahlige Nadelaggregate und ist leicht in Alkohol löslich. Mit Salpetrigsäureäther entwickelt dieses Dichloranilin Stickstoff und Wasser fällt aus der entstandenen Lösung Dichlorbenzol in Tröpfchen.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) leiten behufs der Darstellung von Dichloracetanilid trockenes Chlor so lange in eine Lösung von einem Theil *Acetanilid* in 4 Theilen 90procentiger Essigsäure, bis eine Gewichtszunahme von 1·05 Th. stattgefunden hat. Das *Dichloracetanilid* krystallisirt aus Alkohol in blendend weifsen Rhomben, welche bei 143° schmelzen. (Witt (5) gibt den Schmelzpunkt 140°). *Trichloracetanilid* bildet bei 204° schmelzende Nadeln. Es löst sich wenig in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn, leichter in Alkohol und Essigsäure. *Trichloranilin* krystallisirt aus Ligroïn in prächtigen, langen Nadeln, schmilzt bei 77·5° und destillirt unzersetzt bei 260° (Druck 752 mm, Thermometer im Dampf). Es löst sich schwierig in 50 procentiger Essigsäure und wird von salpetriger

(1) Dieser Bericht S. 323. — (2) Jahresber. f. 1874, 372. — (3) Dieser Bericht S. 367. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1655. — (5) Jahresber. f. 1874, 734.

Säure in bei 63·5° schmelzendes, bei 208·2° siedendes (763·8 mm Druck) *Trichlorbenzol* übergeführt. Dieses ist leicht löslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und 50procentiger Essigsäure.

O. Gürcke (1) findet, daſs die rohen Bromacetanilide nur das bereits bekannte Monobromacetanilid enthalten. Durch fractionirtes Krystallisiren der alkoholischen Lösung und Abspalten der Acetgruppe entsteht sofort reines oktaëdrisches *Bromanilin*. Dasselbe wird nur von geringen Mengen Di- und Tribromanilin begleitet. Das *Monobromacetanilid* schmilzt bei 165°.

E. Büchner (2) beobachtet das Zerfallen des *Parabromanilins* bei der Destillation. Es entstehen Anilin, bei 79·5° schmelzendes *Dibromanilin* und vorwiegend bei 117° schmelzendes *Tribromanilin*. Mit Ausnahme von Tribromanilin gewinnt Er dieselben Producte beim Erhitzen von Parabromanilin mit conc. Salzsäure auf 150 bis 160°.

Nach R. Fittig und E. Mager (3) ist das *Metabromanilin* eine völlig farblose Krystallmasse, die sich am Lichte kaum färbt. Schmelzp. 18 bis 18·5°. Siedep. 251°. Die von Wurster und Nölting (4) untersuchte Verbindung war nicht ganz rein, denn nur das unreine Metabromanilin färbt sich braun. Die reine Substanz braucht auch nicht mit einer Kältemischung abgekühlt zu werden; sie erstarrt nach der Destillation bei einer Zimmertemperatur von 15° sofort wieder.

P. Grieſs (5) erhält durch Destillation von *Uramidobenzoësäure* mit dem vierten Theil ihres Gewichtes wasserfreier Phosphorsäure eine gute Ausbeute an *Metacyananilin*. Letzteres schmilzt bei 54°. Bei gleicher Behandlung der *Parauramidobenzoësäure* (*Uramidodracylsäure*) erhält Er bei 86° schmelzende, kleine, glänzend weiſse Säulen von *Paracyananilin*.

A. Laubenheimer und G. Körner (6) gewinnen durch Erhitzen von *Dichlornitrobenzol* (Schmelp. 54,5°) mit alkoho-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1114. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 961. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 364. — (4) Jahresber. f. 1874, 468. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 860. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 324.

lischem Ammoniak auf 200°, *Chlornitranilin*. Kleine, bei 113,5° schmelzende, orangefarbene Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, in Alkohol leicht lösen. Die Base ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das salzsaure Salz wird von Wasser zersetzt.

O. N. Witt (1) gewinnt durch Chloriren des gewöhnlichen *Chlornitranilins* nach Seiner Methode ein mit dem früher (2) von Ihm beschriebenen identisches *Dichlornitranilin*.

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) erhielten aus Metadichlorbenzol *Chlornitroanilin* $C_6H_3Cl(NO_2)NH_2$ in gelben Nadeln. Diese schmelzen bei 124 bis 125°, die Acetylverbindung bei 115°. Durch Reduction entsteht aus diesem Chlornitroanilin *Chlordiamidobenzol* $C_6H_3Cl(NH_2)_2$, welches bei 72° schmilzt. Es bildet sich gewöhnliches *Dichloranilin* (Schmelzp. 63°) bei der Reduction des *Dichlornitrobenzols* $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp. 33°). Die hierzu gehörige Acetylverbindung schmilzt bei 142°. Das oben erwähnte Chlornitranilin giebt mit salpetriger Säure para-$C_6H_4Cl . NO_2$. *o-Chloracetanilid* (Schmelzp. 87 bis 88°) giebt beim Nitriren ein bei 117 bis 118° schmelzendes Chlornitranilin, dessen Acetylverbindung bei 153 bis 154° schmilzt. Durch salpetrige Säure wird es in para-$C_6H_4Cl . NO_2$ übergeführt.

C. Liebermann und F. Palm (4) fanden Clemm's (5) Angaben über die Eigenschaften des *Trinitranilins (Pikramid)*, wonach es orangerothe Nadeln vom Schmelzp. 179 bis 180° bilden soll, nicht bestätigt. Sie erhielten es in Uebereinstimmung mit Pisani's (6) Angaben in dicken gelben Platten mit schön blauem Flächenschimmer, welche bei 188° schmolzen.

J. A. Roarda Smit (7) untersucht gleichfalls die von Claus und Krall (8) ohne Erfolg studirte Einwirkung von Schwefelchlorür auf *Anilin*. Durch Einhalten geeigneter Bedingungen gelingt Ihm die Isolirung einer Substanz, welche Er

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 820 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1874, 725. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 698 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 378. — (5) Jahresber. f. 1870, 523. — (6) Jahresber. f. 1854, 465. — (7) Arch. néerland. 10, 181; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1445. — (8) Jahresber. f. 1871, 703.

als *Thioanilid* charakterisirt. Gelbliches, bei 230 bis 240° siedendes Oel von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2S$. Das *Diacetylthioanilid* schmilzt bei 125 bis 126°. *Dibenzoylthioanilid* schmilzt bei 150°.

Kern (1) berichtet über Beobachtungen, welche Er bei der Fabrikation von *Methylanilin* im Großen gemacht hat und zeigt, daß sich die Methylirung mit Holzgeist und Salzsäure immer auf die beiden Amidwasserstoffe des Anilins erstreckt, derart, daß neben gebildetem *Dimethylanilin* nur unverändertes Anilin gebildet wird. Im Gegensatz zu Hofmann empfiehlt Kern die Chlorkalkreaction zur Erkennung des Anilins.

A. Weber (2) gewinnt beim Nitriren einer Eisessiglösung von *Dimethylanilin* mit rauchender Salpetersäure *Mononitrodimethylanilin*. Der Körper bildet lange, gelbe Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, nur wenig in heißem Wasser und schmilzt bei 162 bis 163°. Heiße Salzsäure oder eine Natronlauge von bestimmter Concentration verändern ihn nicht. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert der Körper *Amidodimethylanilin*. *Monobromdimethylanilin* entsteht beim Eintragen von Brom in die Lösung von Dimethylanilin in Eisessig. Es krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 55°, wird von Natronlauge nicht angegriffen und liefert ein zerfließliches salzsaures Salz.

C. Schraube (3) modificirt das (4) früher angegebene Verfahren zur Bereitung von *Nitrosodimethylanilin* $C_6H_4 . NO . N(CH_3)_2$. Zu einem mit Eis gekühltem Gemenge von 50 Theilen Dimethylanilin, 100 Th. concentrirter Salzsäure und 600 Th. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Alkohol werden 75 Th. Amylnitrit von 0° Temperatur gefügt. Das Nitrosodimethylanilin schmilzt bei 85°. Die Salze der Base entstehen durch Hinzufügen der verdünnten wässerigen oder ätherischen Säurelösungen zu ihrer ätherischen Lösung. Die Salze kry-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 771 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 714. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 616. — (4) Jahresber. f. 1874, 780.

stallisiren durchgehends gut, namentlich charakteristisch ist das neutrale *Oxalat*. Dieses wird aus Holzgeist umkrystallisirt und bildet monokline, braunrothe, charakteristische Krystalle, welche zwei Moleküle Wasser enthalten. Prachtvolle, grofse, dunkelstahlblaue Krystalle, *Additionsproducte*, entstehen beim Erwärmen alkoholischer oder Benzollösungen von Nitrosodimethylanilin mit *Anilin* oder *Paratoluidin*. Das Additionsproduct von Dimethylanilin und Nitrosodimethylanilin krystallisirt aus Benzol in dunkelgrünen, glänzenden, an der Luft schnell verwitternden Krystallen. Das *Phenoladditionsproduct* entsteht beim Mischen von 2 Mol. Nitrosodimethylanilin mit 1 Mol. Phenol unter Zusatz von Wasser in Form brauner, feiner Nadeln, welche bei 70° C. alles Phenol verlieren. Das Nitrosodimethylanilin giebt auch mit *Silbernitrat* eine additionelle Verbindung, welche aus Wasser von 25° umkrystallisirt werden kann und kleine dunkelblaue, im durchfallenden Licht violette, glänzende Krystalle bildet. Zinn und Salzsäure reduciren das Nitrosodimethylanilin zu sehr leicht zersetzlichem *Phenylendimethyldiamin*. Das *Nitrat* und *Sulfat* dieser Base sind im frischen Zustande farblose Nadeln, erleiden aber schnell Zersetzung. Alkoholische Kalilauge verwandelt das salzsaure Nitrosodimethylanilin in braune, glänzende Nadeln von *Tetramethyldiamidoazoxybenzol*, welche sich schwer in Wasser, Holzgeist, Aether, Essigsäure und Ligroïn, leicht in Chloroform lösen. Die Verbindung wird nicht von alkoholischem Schwefelammon, schwefliger Säure oder Natriumamalgam reducirt, Zinn und Salzsäure reduciren sie hingegen leicht zu *Phenylendimethyldiamin*. Die *Salze* der Base bilden bräunlichgelbe Blättchen, welche von Wasser vollkommen zerlegt werden. Das *Platindoppelsalz* ist sehr schwer löslich und von wechselndem Platingehalt. Das Nitrosodimethylanilin wird von Ferridcyankalium, besser von Kaliumpermanganat, in wässeriger Lösung in *Nitrodimethylanilin* übergeführt. Diese Verbindung bildet grofse, schwefelgelbe, bei 169° schmelzende Krystalle, und ist mit basischen Eigenschaften ausgestattet. Salpetersäure oxydirt das *Nitrosodimethylanilin* ungemein heftig, bei vorsichtiger Behandlung mit verdünnter Salpetersäure gelingt es indessen, die

Reaction bis zur Bildung von *Dinitrodimethylanilin* zu leiten. Dieser Körper bildet grofse, gelbe, bei 73·5° schmelzende Krystalle und ist aus Aetheralkohol umzukrystallisiren.

A. Ladenburg (1) gewinnt beim Kochen des bei 99° schmelzenden *Orthophenylendiamins* mit Eisessig, *Aethenylphenylendiamin*. Dasselbe schmilzt bei 175° und ist destillirbar. In analoger Weise entsteht aus *Paraorthotoluylendiamin* (jetzt *Parametatoluylendiamin*), vom Schmelzpunkt 89°, bei 196 bis 198° schmelzendes *Aethenyltoluylendiamin* (2). Beim Nitriren liefert dieser Körper eine sich bei 183 bis 185° ohne zu schmelzen, zersetzende nadelförmige *Nitroverbindung*. Bei gleicher Behandlung des *Mesitylendiamins* und Ausziehen des Reactionsproductes mit Alkohol, statt es zu destilliren, gelingt Ihm indessen nur die Abscheidung von *Mesitylenacetdiamin*, welches erst über 300° schmilzt und sich fast nicht in Wasser oder verdünnter Salzsäure löst.

A. Bernthsen (3) erhält bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf *Benzylcyanid* neben *Thioalphatoluylamid* eine bei 197 bis 198° schmelzende saure Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}N_4S_2O_3$. Zur Bildung dieser Verbindung (*unterschwefligs. Phenylacediamin*) wirken gleichzeitig der Sauerstoff der Luft und Ammoniak auf das Thioalphatoluylamid. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, weifsen Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen und ist in Aether unlöslich. Salzsäure und Schwefelsäure zerlegen die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure. Das *Phenylacediamin*, $C_8H_{10}N_2$, krystallisirt in Blättchen, welche nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können. Das *Acetat* bildet bei 192 bis 193° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether wenig löslich sind. Das *Chlorhydrat* ist ein Syrup, das *Sulfat* äufserst hygroskopisch.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 677. — (2) Hobrecker, Deutsch. ch. Ges. 1872. 920. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1319.

H. Hübner und C. Rudolph (1) bereiten *Aethenylphenylendiamin* $\left(C_6H_4\langle{N \atop NH}\rangle C . CH_3\right)$ (2) durch Reduction von *Orthonitroacetanilid* mit Zinn und Eisessig. Das Orthonitroacetanilid bildet gelbe Blätter oder platte Nadeln, welche bei 92 bis 93° schmelzen, in Chloroform und wasserfreiem Alkohol zerfliefsen und sich in gewöhnlichem Alkohol sowie Wasser leicht lösen. *Orthonitrobenzanilid* geht bei Behandlung mit Kali theilweise in Orthonitrophenol (45°) über. Das *Aethenylphenylendiamin* bildet lange, glänzende, bei 170° schmelzende Nadeln, welche in Aether zerfliefslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Das *salzs. Salz* bildet leicht lösliche Nadeln, ebenso das Sulfat; das *Platindoppelsalz* verwittert leicht. Das *Nitrat* ist weniger löslich und bildet derbe, glänzende, gelbliche Nadeln. Beim tropfenweisen Hinzufügen von rauchender, überschüssiger Salpetersäure zur Lösung von Oxanilid in Eisessig entstehen bei 260° schmelzende, farblose Nadeln von *Dinitroxanilid*, welche beim Erhitzen mit Kalilauge bei 146° schmelzendes *Paranitranilin*, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure bei 140° schmelzendes *Paradiamidobenzol* liefern. *Oxparatoluid* wird von rauchender Salpetersäure in *Oxparadinitrotoluid* übergeführt. Gelbe, in Eisessig und Chloroform schwer lösliche Krystalle, welche bei Behandlung mit Wasserstoff eine bei 193° schmelzende Base $C_{16}H_{14}N_4$ liefern, deren Salze schwer krystallisiren.

A. Kopp (3) bereitet durch Einwirken von Amylnitrit, Alkohol und Salzsäure auf *Diäthylanilin, Nitrosodiäthylanilin* $C_6H_4NO . N(C_2H_5)_2$, welches in grofsen, bei 84° schmelzenden Prismen krystallisirt und sich in höherer Temperatur zersetzt. Es löst sich in Alkohol sowie Aether, schwer in Wasser. Seine *Salze* sind gelb und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Es liefert Additionsproducte. Zur Bereitung von *Diäthylamin* kocht Kopp das Sulfat des Nitrosodiäthylanilins mit Natronlauge und bringt eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 471. — (2) Vgl. Ladenburg S. 663. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 621.

kleine Modification des Verfahrens an, wenn Er das zu gleicher Zeit hierbei entstehende *Nitrosophenol* (1) nicht verloren geben will.

Ad. Claus und Dörrenberg (2) bereiten *Dianilinhydrin* oder *Diphenylamidohydrin* durch 16- bis 20stündiges Erhitzen eines Ueberschusses von Anilin (4 Mol.) mit Dichlorhydrin (1 Mol.) auf 120 bis 130°. Es bildet weiſse Nadeln von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_2O$, löslich in verdünnten Säuren. Diese Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen und längerem Stehen. Das *Platindoppelsalz* bildet schöne, gelbrothe Krystalle.

C. L. Jackson (3) lieſs die verschiedenartigsten wasserentziehenden Mittel auf *Acetanilid* einwirken, ohne daſs es Ihm gelang auch nur Spuren eines *Nitrils* zu gewinnen, wie dieſs von Brakebusch (4) beobachtet worden war.

O. Wallach und M. Hoffmann (5) erhielten bei der Einwirkung von PCl_5 auf trockenes *Acetanilid* unter Vermeidung der Erwärmung ein schön krystallisirendes, aber unbeständiges *Acetanilidchlorid* ($CH_3 . CCl{=}N . C_6H_5$). Dasselbe entsteht in Folge der Zersetzung von vorher gebildetem Amidchlorid. Anilin wirkt heftig auf Acetanilidchlorid ein und erzeugt *Aethenyldiphenyldiamin* (6). Wasser liefert mit dem Acetanilidchlorid bei 113° schmelzendes *Acetanilid*. Hiernach verläuft die Einwirkung von PCl_5 auf Acetanilid abweichend von den Angaben Lippmann's (7), weil das *Aethenyldiphenyldiamin* nur als Nebenproduct dabei entsteht. Die trockene Destillation des möglichst reinen Acetanilidchlorids erfolgt unter lebhafter Reaction. Es gelingt der wässerigen Lösung des festen Destillates kleine Mengen *Aethenyldiphenyldiamins* zu entziehen. Etwas mehr von dieser Base und gleichzeitig Acetylchlorid entstehen, wenn dem Acetanilidchlorid bei der Destillation 1 Mol. Acetanilid zugesetzt wird. Das trockene Acetanilidchlorid schmilzt in trockener Luft schon unter 50°, verliert bei wenig höherer Temperatur etwas Salzsäure und verwandelt sich bei raschem

(1) Dieser Bericht S. 418. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 242. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1170. — (4) Inauguraldissertation, Hamburg 1873. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1567. — (6) Jahresber. f. 1874, 737. — (7) Daselbst.

Kühlen in das *salzs. Salz* einer in Prismen krystallisirenden, unter Bräunung bei 116 bis 117° schmelzenden *Base*. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel $C_{16}H_{15}ClN_2$. Die Base ist leichter durch kurzes und schwaches Erwärmen des rohen Acetanilidchlorids zu erhalten. Ihre Salze krystallisiren schwer, sie selbst verwandelt sich bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, sowie beim Erhitzen mit Wasser in Acetanilid. Eine *Base*, von amorpher Beschaffenheit und der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2$ entsteht durch Erhitzen des Körpers $C_{16}H_{15}ClN_2$ auf 140 bis 150° und sehr raschem Kühlen unter lebhafter Reaction. — Bei der Einwirkung von 1 Mol. *Acetdiäthylamid* auf 1 Mol. PCl_5 entsteht ein braunrother Syrup. Derselbe wurde in ein *Platinsalz* übergeführt, welches im monoklinen Systeme krystallisirte und der Zusammensetzung $[(C_8H_{15}ClN_2 . HCl)_2PtCl_4]$ entsprach. Die freie *Base* $C_8H_{15}ClN_2$ bildet ein nicht unzersetzt destillirendes, theerartig riechendes Oel. Beim schwachen Erwärmen derselben mit festem Kalihydrat erfolgt unter Abspaltung von Chlorkalium eine energische Reaction, welche ein Fallen des Siedepunktes der Flüssigkeit von 220° bis 170° im Gefolge hat. Das Reactionsproduct ist eine wasserhelle, ölige, bei 165 bis 168° unzersetzt siedende Base, *Aethenyldiäthylamimid* $C_8H_{14}N_2$. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fällt die meisten Metallsalze und vermag frisch gefällte Thonerde aufzulösen.

O. N. Witt (1) studirte die Einwirkung der *unterchlorigen Säure* (einer mit Essigsäure angesäuerten Chlorkalklösung) auf *Acetanilid* und gelangt zu folgendem Ergebnifs. 1) Die Chlorirung erfolgt momentan; so lange unangegriffenes Acetanilid vorhanden ist, erstreckt sie sich nur bis zur Bildung von *Monochloracetanilid*. 2) Zusatz gemessener Mengen unterchloriger Säure führt nach Belieben zu reinem *Mono-* oder reinem *Dichloracetanilid*. 3) Das Reactionsproduct von überschüssiger unterchloriger Säure auf Acetanilid ist *Unterchlorigsäuredichloracet-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1226.

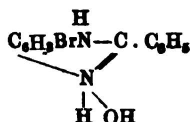
anilid. Bezüglich der Methode verweisen wir auf die Abhandlung. Das *Monochloracetanilid* schmilzt bei 162°. Das *Dichloracetanilid* bildet weiße, sehr spaltbare Rhomboëder. Das *Additionsproduct* $C_6H_3Cl_2NH . C_2H_3O + ClOH$ ist ein schweres, blaß röthlichgelbes Oel, welches weder entfärbt, noch destillirt werden kann. Seine Dichte bezogen auf Wasser von 20° ist 1·3893. In trockenem Zustande ist es ziemlich beständig, wird aber durch Feuchtigkeit und die verschiedenartigsten Reagentien zersetzt. Das Endproduct der Zersetzung ist stets Dichloracetanilid und wird dieses besonders schön bei Anwendung von Aether als Zersetzungsmittel gewonnen. Das Additionsproduct löst sich in nur unbedeutendem Grade in Wasser und verflüchtigt sich mit dessen Dämpfen. Alkalien und besonders Ammoniak zersetzen den Körper schnell, bei Anwendung des letzteren entweicht sofort Stickstoff. Witt verwendet das Additionsproduct als Reagens auf die verschiedensten aromatischen Amine, mit welchen es Färbungen erzeugt. Bei der Einwirkung von *Chlor* auf *Acetanilid* entsteht ein dickes, gelbes Oel, welches wahrscheinlich ein Additionsproduct von einem Mol. Chlor und einem Mol. Dichloracetanilid ist, da man letztere Substanz sowohl bei der Einwirkung von Alkohol, als auch Kalilauge auf das Oel gewinnt. — Die Bildung von Dichlornitranilin aus Nitranilin erfolgt ebenfalls vielleicht unter Bildung eines intermediären Additionsproductes.

O. Wallach und M. Hoffmann (1) gewinnen bei Einwirkung von PCl_5 auf *Benzanilid* in gelinder Wärme *Benzanilidchlorür* ($C_6H_5 . CCl . N . C_6H_5$), welches bei 310° siedet und bei 39 bis 40° schmilzt. Bei der Einwirkung von Wasser, Alkohol oder feuchter Luft auf dasselbe wird Benzanilid regenerirt. Anilin erzeugt damit eine bei 144° schmelzende zerfließliche nadelförmige Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5 \langle {NH . C_6H_5 \atop N . C_6H_5}$, welche identisch ist mit dem von A. W. Hofmann gewonnenen *Benzyldiphenylamin* (2). — PCl_5 liefert mit *Aethylacetamid*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 313. — (2) Jahresber. f. 1865, 416.

eine flüssige starke Base, welche sich nur im Vacuum destilliren läfst.

F. Meinecke (1) gewinnt wesentlich *Monobrombenzanilid* bei der Einwirkung von einem Mol. Brom auf die Lösung von *Benzanilid* in Eisessig. Das Brombenzanilid bildet dünne, farblose, grofse, bei 202° schmelzende Tafeln, welche bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure wesentlich kleine gelbe, bei 137 bis 138° schmelzende Blättchen von *Monobrommononitrobenzanilid*, neben etwas in Chloroform schwerer löslichem *Bromdinitrobenzanilid* liefern. Die Mononitroverbindung wird von Zinn und Salzsäure zu einer bei 199° schmelzenden, farblosen, nadelförmigen, in Wasser nicht, in Alkohol löslichen Base reducirt, deren Zusammensetzung nach Ihm der Formel



entspricht. Das *salzs. Salz* bildet in Wasser leichter, das *Sulfat* sehr schwer lösliche Nadeln. Das *Nitrat* erscheint in farblosen, in Wasser schwer löslichen Flocken.

C. Engler und L. Volkhausen (2) bereiten *Metanitrobenzanilid*, indem Sie molekulare Mengen Metanitrobenzoësäure und Anilin bis zum Aufhören der Wasserbildung auf 110 bis 120° erhitzen. Das Anilid krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schmilzt bei 144° und sublimirt in Nadeln. Durch Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure entsteht *Metaamidobenzanilid*, welches in langen weifsen Nadeln krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das salzsaure Salz der Base bildet blendend weifse Nadeln. In analoger Weise entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen Nitrobenzoësäure und Paranitranilin ein *Nitrobenzanilid*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 564. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 34.

in Form kleiner gelber Blättchen, welche in Wasser etwas löslich sind.

Nach E. Wroblevsky (1) liefert das *Acetmetabromparatoluidin* (2), erhalten durch Einleiten von mit Bromdampf gesättigter Luft in eine Lösung von Acetparatoluidin in Eisessig, bei Nitrirung das *Acetnitrobromtoluidin* $C_6H_2\begin{cases}CH_3[1]\\Br[3]\\NH(C_2H_3O)[4]\\NO_2[5]\end{cases}$, welches aus Alkohol oder aus verdünnter Essigsäure in feinen weifsen, bei 210·5° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Natronlauge zersetzt es sich allmählich, wobei mit Wasser das *Nitrobromtoluidin* $C_7H_5(NO_2)Br(NH_2)$ übergeht. Letzteres krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 64·5°. Durch Elimination der Amidogruppe liefert es ein Nitrobromtoluol (3), welches bei Reduction mit Zinn und Salzsäure in *Bromtoluidin* $C_6H_3\begin{cases}CH_3[1]\\Br[3]\\NH_2[5]\end{cases}$ übergeht. Dieses erstarrt nicht bei — 20°, siedet bei 255 bis 260° und hat bei 19° das spec. Gew. 1·442. Das *salzs. Salz* $C_7H_6Br(NH_2), HCl$ krystallisirt in weifsen perlmutterglänzenden Blättchen, sublimirt wie Salmiak und wird aus der Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt. Das *salpeters. Salz* $C_7H_6Br(NH_2), HNO_3$ krystallisirt in langen rosafarbigen Nadeln. 1000 Th. Wasser von 13° lösen 24·9 Th. Salz. Das *schwefels. Salz* $(C_7H_6Br(NH_2))_2, H_2SO_4$ bildet weifse perlmutterglänzende Blättchen.

H. Ost (4) erhielt beim Schmelzen von 1 Th. *Tyrosin* mit einem oder 2 Theilen Natronhydrat immer nur das Natronsalz der *Paraoxybenzoësäure*. Während des Schmelzens entweichen Ammoniak und Wasserstoff.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 573. — (2) Bezüglich der Constitution der genannten Verbindungen vgl. diesen Bericht S. 295. — (3) Dieser Bericht S. 376. — (4) J. pr. Chem. [2] 12, 159.

E. A. Grete (1) stellte aus dem Nitrometabromtoluol vom Schmelzpunkt 54 bis 55° (2) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das *Amido-m-bromtoluol* $C_6H_3\begin{cases}CH_3[1]\\NH_2[2]\\Br[3]\end{cases}$ dar, welches schon früher von Wroblevsky (3) durch Bromiren von Orthoacettoluidin und Zersetzen des Metabromorthoacettoluidins mit Aetzkali erhalten wurde. Es krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten Rhomboëdern mit abwechselnd nach unten und oben abgestumpften Ecken. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und schmilzt bei 57·5 bis 58°. In Alkohol ist es sehr leicht, in Wasser etwas löslich. Bei Behandlung mit Natriumamalgam wird es vollständig zersetzt, wie es scheint unter Bildung von Toluol und Ammoniak. Das *schwefels. Salz* $(C_7H_6Br.NH_2)_2$, H_2SO_4 krystallisirt bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in regelmäfsig ausgebildeten quadratischen Täfelchen. Das *salpeters. Salz* $C_7H_6Br.NH_2, HNO_3$ bildet sechsseitige, pyramidal zugespitzte, häufig abgeplattete Nadeln. Das *salzs. Salz* $C_7H_6Br.NH_2, HCl$ bildet lange dünne fiedertheilige, oft abgeplattete, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Das *oxals. Salz* $(C_7H_6Br.NH_2)_2, C_2H_2O_4$ krystallisirt in langen büschelförmig vereinigten Nadeln. Das bei sechsstündigem Kochen der Base mit Eisessig entstehende *Metabromacettoluidin* $C_7H_6Br.NH(C_2H_3O)$ scheidet sich aus der wässerigen Lösung in weifsen haarfeinen korallenähnlichen Gebilden aus, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Schmelzpunkt 156°. — *Diamidometabromtoluol* $C_7H_5Br(NH_2)_2$ erhielt Grete durch stärkeres Erhitzen des von Ihm (4) beschriebenen Dinitrometabromtoluols mit Zinn und Salzsäure oder mehrwöchentliches Stehenlassen damit in der Kälte, Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Fällen mit Natronlauge. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, oft flügelartig vereinigten Täfelchen,

(1) Ann. Chem. 177, 231; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 565. — (2) Dieser Bericht S. 374. — (3) Jahresber. f. 1871, 713. — (4) Dieser Bericht S. 375.

schmilzt bei 107° und verpufft beim Erhitzen auf Platinblech nach vorheriger Kohleabscheidung unter starker Rauchentwicklung. Das *schwefels. Salz* krystallisirt aus Wasser in scharf ausgebildeten kleinen sechsseitigen Säulen. Das *salzs. Salz* bildet lange, vielfach verzweigte, oft sehr spitzige farblose Nadeln. Das *salpeters. Salz* krystallisirt in sägeförmig aneinandergelagerten Würfeln. Das *oxals. Salz* bildet rosettenförmig vereinigte Nadeln.

W. Kelbe (1) nitrirt *Parabenztoluidin* und gewinnt neben einer Mono- eine Dinitroverbindung. Erstere liefert bei Behandlung mit Wasserstoff eine Anhydrobase. Das *Parabenztoluidin* schmilzt bei 155° und wird von Alkalien leicht in Toluidin und Benzoësäure gespalten. Das zur Trennung von der Dinitroverbindung aus alkoholisch-alkalischer Lösung krystallisirte *Mononitroparabenztoluidin* bildet bei 143° schmelzende gelbe Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Benzoësäure und *Metanitrotoluidin,* welches aus Alkohol in rothen Nadeln krystallisirt und bei 110° schmilzt. Die oben erwähnte Anhydrobase aus *Mononitrobenztoluidin* bildet eine farblose, nadelförmig krystallisirende, bei 232 bis 233° schmelzende Verbindung, (*Anhydrodiamidobenztoluidin*) welche flüchtig ist und sich nicht in Wasser, hingegen in Alkohol und Kalilauge löst. Sie ist aufserordentlich beständig und liefert ein leicht zersetzliches, aber in kaltem Wasser schwer lösliches *Chlorhydrat.* Das *Sulfat* krystallisirt in rothen Nadeln. Das *Dinitrobenztoluidin* bildet farblose, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche, bei 186° schmelzende Nadeln, welche beim Erhitzen mit Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge auf 150° in *Dinitrotoluidin* übergeführt werden. Dieses löst sich in heifsem Wasser, schmilzt bei 186° und wird von Wasserstoff in graue undurchsichtige Nadeln einer bei 182 bis 183° schmelzenden Base [$C_7H_5(NH_2)_2NH . OC_6H_5$] verwandelt. Dieselbe löst sich in Alkohol und Aether, ihr *Sulfat* enthält ein Molekül Krystall-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 875.

wasser. Schwefelwasserstoff verwandelt das Dinitrobenztoluidin in ein *Amidonitrobenztoluidin*, welches bei 137 bis 139° schmelzende rothe Nadeln bildet.

R. Lussy (1) bereitet (2) *Toluylencyanat* ($C_7H_6(CNO)_2$) durch Destillation von *Toluylenurethan* mit Phosphorsäureanhydrid. Es bildet eine allmählich erstarrende, furchtbar riechende Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Die sternförmigen Krystalle sind gelb, durchsichtig, schmelzen bei 95° und regeneriren in Berührung mit Alkohol Urethan. Ammoniak führt das Toluylencyanat in den zuerst von Straufs (3) erhaltenen normalen *Toluylenharnstoff* über. Derselbe schmilzt bei 220° und bildet glänzende Krystallschuppen, welche sich nur schwer in Alkohol und kochendem Wasser lösen. Beim Erhitzen desselben mit Jodäthyl auf 110° entsteht bei 175° schmelzender, gelblicher, *diäthylirter Toluylenharnstoff*. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei Behandlung der alkoholischen Lösung von *Toluylendiamin* mit Schwefelkohlenstoff entweichen reichliche Mengen Schwefelwasserstoff, aber es gelingt nur beim zweitägigen Digeriren in der Kälte und Ausziehen des zum Syrup gebrachten Reactionsproductes mit Benzol (nicht mit Aether oder Alkohol) zu einer krystallinischen Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_8N_2S$ zu gelangen. Bei der Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali auf diesen Körper documentirt die Bildung von Isocyanür dessen Harnstoffnatur.

A. Ladenburg (4) hat behufs des Nachweises, dafs die Benzolwasserstoffe gleichwerthig seien und dafs zweimal zwei Wasserstoffatome ein identisches Verhalten zeigen, demzufolge nur 3 Disubstitutionsproducte existiren können, die auf fünf verschiedene Arten darstellbaren Nitrotoluole zu vergleichen versucht, aber ohne Erfolg. — Das aus Paratoluidin entstehende *Nitroacettoluid* (5) vom Schmelzpunkt 92° liefert kein Amidderivat, sowie das daraus gewonnene, bei 89 bis 90° schmelzende *Para-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 291. — (2) Jahresber. f. 1874, 755. — (3) Jahresber. f. 1868, 690. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1209. — (5) Jahresber. f. 1869, 402.

metatoluylendiamin (1) keine Diacetverbindung, sondern man erhält durch Amidiren resp. Behandeln mit Essigsäure dieser Körper *Aethenyltoluylendiamin* (2), welches sich wohl nitriren, aber der Gruppe $N_2H . C_2H_3$ nicht berauben läfst. — Aus dem bei 70 bis 71° schmelzenden *Paraorthodinitrotoluol* (3) entsteht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 99° schmelzende *Toluylendiamin*. Dasselbe geht beim Kochen mit überschüssigem Eisessig in ein bei 224° schmelzendes *Diacettoluylendiamin* (4) über, welches durch Behandeln mit kalter, rauchender Salpetersäure nitrirt werden kann, wodurch *Nitrodiacettoluylendiamin* entsteht. Dasselbe schmilzt bei 253°. 300 Theile siedenden Acetons vermögen einen Theil des Körpers zu lösen. Die Substanz ist in Alkohol und Aether unlöslich. Die unter Zersetzung vor sich gehende heifse Lösung derselben in Salzsäure scheidet beim Erkalten rothe Krystalle ab. Ammoniak zersetzt sowohl die Lösung als auch die Krystalle unter Erzeugung von *Nitrotoluylendiamin* (4), welches sich in heifsem Wasser löst und in bei 154° schmelzenden, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Der Körper wird von heifsen, verdünnten Säuren unter Bildung leicht zersetzlicher, krystallisirender Salze, sowie von heifsem Alkohol gelöst. — Im Anschlusse hieran berichtet L a d e n b u r g über die Bereitung von Diazobenzolnitrat, Diazoamidobenzol, Diazoamidobenzoësäure mit Hülfe von Stickoxyd. — Das Nitrotoluylendiamin liefert bei Behandlung mit Stickoxyd oder salpetriger Säure einen rothen, sehr beständigen, amorphen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_5(NO_2)(NH_2)N_2 . C_7H_5(NO_2)(NH_2)NH$. Namentlich in saurer Lösung entsteht hierbei ein beim Kochen mit Alkohol Stickgas entwickelndes, farbloses Nebenproduct, wahrscheinlich ein Nitroäthylkresol. Der Körper krystallisirt in glänzenden Prismen, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 72 bis 73° und siedet bei circa 285°.

(1) Jahresber. f. 1871, 715. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 920. — (3) Jahresber. f. 1869, 398. — (4) Siehe T i e m a n n, Jahresber. f. 1870, 766.

A. W. Hofmann (1) weist die Identität der von Ihm früher unter dem Namen *Cumidin* beschriebenen Base mit *Mesidin* nach. Beide Substanzen haben den nämlichen Siedepunkt und Geruch; sie werden von Sublimat nicht angegriffen und liefern beim Erhitzen mit einem Gemenge von Anilin und Sublimat eine prachtvoll rothe Substanz, von welcher Er vermuthet, sie sei *Rosanilin*. Er hat die quadri- und quintimethylirten *Phenylamine* untersucht und bei der Einwirkung von Anilin daraus schöne Farbstoffe gewonnen.

E. Wroblevsky (2) nitrirte das *Acetmetabromparatoluidin* und entfernte die Acetgruppe. Durch Umwandlung des erhaltenen Bromnitrotoluidins in Bromnitrotoluol und Reduction dieses Körpers entsteht *Bromtoluidin*. Von demselben gelangt man durch Rückwärtssubstitution zu *Metatoluidin*, welches in *Metabromtoluol* und *Metabrombenzoësäure* übergeführt werden kann. Die Säure schmilzt bei 154°.

R. Biedermann und A. Ledoux (3) bereiten bei 227° siedendes *Mesidin* durch Reduction von *Nitromesitylen* mit Zinn und Salzsäure. Durch Erhitzen mit Eisessig führen Sie das Mesidin in aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes, bei 216° schmelzendes *Acetmesidid* über, welches in geringem Grade von rauchender Salpetersäure in bei 182° schmelzendes *Nitroacetmesidid* verwandelt wird. Durch Behandeln mit Salzsäure in höherer Temperatur geht dieser Körper in salzs. *Nitromesidin* über. Das *Nitromesidin* bildet bei 74° schmelzende, goldgelbe Nadeln. *Dinitromesitylen* ist am besten durch tagelanges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte alkoholisch-wässerige Lösung zu reduciren.

A. Ladenburg (4) erhielt *Diacetamidomesitylen* $C_9H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$ durch mehrstündiges Kochen von Mesitylendiamin mit Essigsäure, Abdestilliren der Essigsäure und Umkrystallisiren des beim Erkalten erstarrenden Rückstandes aus Alkohol. Wird

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 61; Chem. Soc. J. 1875, 571. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 694 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 57. — (4) Ann. Chem. 179, 177.

dagegen das Product der Einwirkung von Essigsäure auf Mesitylendiamin destillirt, so geht nach der Essigsäure ein sofort in weifsen Nadeln krystallisirender Körper über, später aber eine braune, nicht mehr erstarrende Masse, aus der sich eine reine Verbindung nicht oder nur sehr schwierig abscheiden läfst. Das Diacetamidomesitylen ist in Wasser so gut wie unlöslich und auch in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Es schmilzt über 300° und läfst sich in kleinen Mengen unzersetzt in wolligen Nadeln sublimiren. Mit Säuren scheint es sich nicht verbinden zu können.

P. Jannasch (1) studirte die Eigenschaften des *Mononitroxylols* im Zusammenhange mit dem Monamidoderivat und beobachtete, dafs bei der Reduction des ersten Körpers mit Zinn und Salzsäure gechlortes Xylidin gebildet wird. Diese Base entsteht neben ölförmigem Xylidin. Sie ist fest, löst sich ungemein leicht in Aether, Alkohol und Benzol, kaum in kaltem, merklich in heifsem Wasser und krystallisirt aus diesem in glänzenden, bei 92 bis 93° schmelzenden Blättern. Der Körper verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Das Chlorxylidin bildet eine Reihe schön krystallisirter, aber nur in stark saurer Lösung beständiger Salze. Das *salzs. Salz* enthält zwei Moleküle Wasser, ist schmelzbar und unzersetzt sublimirbar. Es krystallisirt in zollangen, sich kreuzenden Nadeln. Das *Sulfat* und namentlich das *Oxalat* lösen sich nur schwer in Wasser. Das *Acetat* und das *Nitrat* bilden tafelförmige Krystalle.

A. Bernthsen (2) bereitete durch Reduction des *Benzylcyanids* mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung *Phenyläthylamin*. Die Base bildet kleine Blättchen von charakteristischem Geruch und ist flüchtig mit Wasserdämpfen. Sie löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Ihr salzs. Salz bildet lanzettförmige Kryställchen. Das Benzylcyanid wird in ammoniakalisch-alkoholischer

(1) Ann. Chem. 176, 55. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 691 u. 1381.

Lösung von Schwefelwasserstoff in zwei Verbindungen übergeführt. Die eine derselben bildet zolllange Nadeln, welche sich bei 160° braun färben und bei 197 bis 198° schmelzen. Die zweite Verbindung krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 97° und zerfällt bei höherer Temperatur in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff. Ihre wässerige Lösung scheidet aus Metallsalzlösungen schnell Schwefelmetall ab und wird von Kali in Schwefelkalium und Benzylcyanid gespalten. Sie löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit Wasser auf 250° entsteht *Alphatoluylamid*, welches bei 154 bis 154·5° schmilzt. Letzteres entsteht auch bei der Einwirkung von alkoholischem oder wässerigem Ammoniak auf den Aethyläther der *Alphatoluylsäure* bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 140 bis 150°. Es krystallisirt in weifsen Blättchen.

O. N. Witt (1) gewinnt bei der Einwirkung von 15 Th. rohem Aethylsalpetrigester auf 1 Th. *Diphenylamin* in der Kälte *Diphenylnitrosamin* [$(C_6H_5)_2$=N-NO]. Dasselbe bildet prachtvolle, blafsgelbe, vierseitige, bei 66·5° schmelzende Tafeln, welche sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Benzol, Aldehyd, wenig in heifsem Petroleum und nicht in Ligroïn lösen. Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien greifen den Körper nicht an, concentrirte Säure zerstört denselben. Reduction mit Zinn und Salzsäure erzeugt viel Diphenylamin. Das Diphenylnitrosamin entsteht auch bei der Einwirkung von mit Essigsäure angesäuertem Kalinitrit auf salzs. Diphenylamin und sogar quantitativ bei einer Temperatur von 20°, wenn 3 Th. reines Aethylnitrit zu einer Lösung von 2 Th. Diphenylamin in 4 Th. Benzol gefügt werden. Niedere Temperatur ist namentlich bei Verwendung von rohem Aethylnitrit erforderlich, indem dieses auf das gebildete Nitrosamin einwirkt und zunächst einen aus Alkohol in platten Nadeln krystallisirenden, bei 130° unter Zersetzung schmelzenden Körper erzeugt, der bei weiterer Einwirkung von Aethylnitrit oder von Oxydationsmitteln in eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 855.

Substanz übergeführt wird, welche sich mit carmoisinrother Farbe in kochender Natronlauge löst.

R. Gnehm (1) erhält beim Sättigen einer Eisessiglösung von Diphenylamin mit trockenem Chlor farblose Prismen von in Alkohol, Benzol u. s. w. löslichem *Tetrachlordiphenylamin*. Der Körper schmilzt bei 133 bis 134°. Durch gleiche Behandlung von *Methyldiphenylamin* mit Chlor, gewinnt man bei 96 bis 97° schmelzende Prismen, welche sich in Benzol, Chloroform u. s. w. lösen, einen unangenehmen Geruch besitzen und wahrscheinlich Tetrachlormethyldiphenylamin sind. In dem Körper läfst sich übrigens eine Methylgruppe nicht nachweisen und wird derselbe von Natriumamalgam nicht angegriffen. Unterwirft man das Rohproduct der Reaction von Chlor auf Methyldiphenylamin der Behandlung mit rauchender Salpetersäure, so erhält man *Tetrachlorchinon*. Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig und Benzol in goldgelben Blättchen, schmilzt über 280°, sublimirt aber schon vor dem Schmelzen in gelben, flimmernden Blättchen. Beim Erhitzen des Methyldiphenylamins mit rauchender Salzsäure auf circa 150° erfolgt die Bildung von *Diphenylamin*.

R. Gnehm (2) bereitet auf's Neue das schon von Hofmann (3) gewonnene *Tetrabromdiphenylamin* und bestätigt dessen Angaben. Dieser Körper krystallisirt in durchsichtigen Nadeln oder Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in Benzol und schmilzt bei 182°. Nebenbei entstehen gröfsere Mengen *Hexabromdiphenylamin*. Dieses löst sich in Alkohol fast nicht, in Wasser gar nicht und schiefst aus Benzol in farblosen, bei 218° schmelzenden Prismen an. Bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung von *Methyldiphenylamin* entsteht ein Krystallbrei, aus welchem durch Alkohol die zwei folgenden Verbindungen ausgezogen werden können, während im Rückstande Tetrabromdiphenylamin bleibt. *I. Tribrommethyldiphenylamin* bildet bei 98° schmelzende,

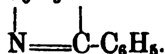
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1040. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 925. — (3) Jahresber. f. 1865, 418.

farblose, durchsichtige Nadeln, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Benzol. — *II. Tetrabrommethyldiphenylamin* wird aus Benzol leicht in reinen Prismen gewonnen. Es schmilzt bei 129°, löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. — Das rückständige Tetrabromdiphenylamin zeigte sich mit dem oben erwähnten identisch. Aus diesem und dem ersteren wurde durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 110° *Acetyltetrabromdiphenylamin* bereitet, welches übereinstimmend bei 157 bis 158° schmolz. — Natriumamalgam verändert Methyldiphenylamin nicht, verwandelt aber die gebromten Methyldiphenylamine in diese Base. Tetrabromdiphenylamin und Hexabromdiphenylamin werden von diesem Reagens in Diphenylamin übergeführt. — Durch geeignete Behandlung des Tribrommethyldiphenylamins mit rauchender Salpetersäure isolirt Er *Tetranitrodibromdiphenylamin.* Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig in gelben, perlmutterglänzenden Blättchen oder rhomboëdrischen Tafeln. Die Eigenschaft desselben an der Luft schmutzig-grünlich zu werden und sein unregelmäfsiger Schmelzpunkt, zwischen 235 und 242°, lassen ihn nicht als reine Substanz erkennen. Der Körper besitzt saure Eigenschaften.

H. Lüddens (1) erhielt bei Reduction von Orthonitrodiphenyl vom Schmelzpunkt 37° (2) mit Zinn und Salzsäure eine gechlorte Base, das *Monochlororthoamidodiphenyl* $C_{12}H_8Cl . NH_2$. Dieses scheidet sich mit 1 Mol. H_2O aus einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung in langen, farblosen, federartig verzweigten Krystallen aus, schmilzt bei 48° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es löst sich wenig in Wasser, leichter in Natronlauge, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, krystallisiren gut und werden durch Wasser leicht in freie Base und Säure zersetzt. Das bei Behandlung des Orthonitrodiphenyls mit Zinn und Eisessig entstehende *Orthoamidodiphenyl* schmilzt bei 44 bis 45°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 872. — (2) Dieser Bericht S. 397.

und bildet in Wasser leicht lösliche, gut krystallisirende Salze. — Lüddens hat ferner Paramidodiphenyl (1) vom Schmelzpunkt 49° durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in *Benzoylamidodiphenyl* $C_{12}H_9 . NH(C_7H_5O)$ übergeführt. Letzteres schmilzt bei 226°, ist in kochendem Alkohol schwer löslich, in kaltem fast unlöslich und löst sich, wenn auch schwierig, in warmem Eisessig. Versetzt man eine auf 70° erwärmte Lösung von 5 g dieser Verbindung in 200 g Eisessig mit einem Gemisch gleicher Theile von rauchender Salpetersäure und Eisessig, so entsteht *Mononitrobenzoylamidodiphenyl* $C_{12}H_8(NO_2) . NH(C_7H_5O)$, das aus Eisessig in gelben, bei 142 bis 143° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, etwas leichter in kochendem. Verwendet man bei Nitrirung des Benzoylamidodiphenyls verhältnifsmäfsig mehr Salpetersäure, so erhält man *Dinitrobenzoylamidodiphenyl* $C_{12}H_7(NO_2)_2 . NH(C_7H_5O)$, welches gelbe, bei 206° schmelzende Nadeln bildet. — Bei Reduction der in Eisessig gelösten Mononitroverbindung mittelst Zinn entsteht die Anhydrobase : C_6H_5-C_6H_3-NH



Diese krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in concentrisch gruppirten dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 197 bis 198°. Die Salze derselben sind in Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslich.

Ch. Girard (2) bereitet durch Einwirkung variirender Mengen *Diphenylamin* und Salzsäure auf verschiedene Alkohole bei höherer Temperatur Abkömmlinge des ersteren. Das *Methyldiphenylamin* siedet bei 282°, das *Aethyldiphenylamin* bei 295 bis 297°, das *Amyldiphenylamin* bei 330 bis 340°. Diese Substanzen werden beim Erhitzen mit Oxalsäure, oder mit Oxalsäure und Schwefelsäure in verschiedenartige, blaufärbende Materien verwandelt. Kleine Mengen Salzsäure zerlegen bei 200° die Sulfosäuren des Diphenylamins in Diphenylamin und Schwefelsäure.

(1) Jahresber. f. 1874, 763. — (2) Bull. soc. chim. [2] 23, 2.

Ch. Girard (1) liefs bei höherer Temperatur und Gegenwart von Salzsäure verschiedene Alkoholchlorüre auf *Dikresylamin* einwirken und erhielt auf diese Weise die betreffenden Derivate. Das *Methyldikresylamin* ist ein Oel, welches unter 0,020 mm Druck bei 235 bis 240° siedet. Das *Aethyldikresylamin* ist ein Oel, welches unter gleichem Druck bei 255 bis 260° siedet. Das *Amyldikresylamin* siedet unter 0,015 mm Druck bei 290 bis 300°. Diese Amine erzeugen beim Erhitzen mit Oxalsäure nur grünliche, veränderliche Massen. — Bei der Einwirkung von Anilin und Salzsäure auf Alkohole, bei 190 bis 200° unter Druck, entstehen analoge Verbindungen, so das *Methylanilin* und *Dimethylanilin*. Methylirter Salmiak entsteht bei 10 bis 12stündigem Erhitzen auf 260 bis 270° von Methylalkohol mit kleinen Mengen Salzsäure und Salmiak.

F. v. Dechend und H. Wichelhaus (2) stellten Versuche an zur Wiedererlangung und Aufklärung der Natur des Städeler'schen Blau's (3). Sie erhitzen 2 Aeq. Anilin mit einem Aeq. Nitrobenzol und trockener Salzsäure in luftfreien Röhren 6 Stunden auf 230° und gewinnen neben Salmiak eine dem Städeler'schen Blau entsprechende Verbindung, welche Sie als *Triphenylendiamin* ($C_{18}H_{12}N_2$) charakterisiren. Denselben Körper gewinnen Sie bei 8stündigem Erhitzen von *Diphenylamin*, Nitrobenzol und trockener Salzsäure auf 230°, sowie bei der Einwirkung von trockener Salzsäure auf *Azodiphenylblau* bei 215°. Als intermediäres Product entsteht eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$, welche durch vierstündiges Erhitzen von salzs. Anilin mit Nitrobenzol auf 210° erhalten werden kann. Beim Erhitzen gleicher Aequivalente *Azoxybenzol* mit salzs. Anilin im geschlossenen Rohr auf 230° entsteht Azodiphenylblau, neben Wasser und Salmiak.

W. Lossen (4) giebt nachstehende Methoden, welche den Ersatz der Carboxylgruppe aromatischer Säuren durch die Amidgruppe mit Hülfe von Hydroxylamin bezwecken. 1) Entsteht

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 120. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1609. — (3) Jahresber. f. 1865, 410. — (4) Ann. Chem. 175, 313.

aus dem durch Zersetzung der neutralen *dibenzhydroxams. Alkalien* (1) mit Wasser gebildeten Diphenylharnstoff, Anilin. 2) Dieselbe Base aus dem bei der Destillation der Dibenzhydroxamsäure gebildeten Benzanilid und 3) aus dem bei dem nämlichen Vorgang erzeugten Phenylcyanat. Auch aus *Benzanishydroxamsäure* (2) ist leicht Anilin zu gewinnen. Zur Darstellung der Hydroxamsäuren verwendet Lossen rohes Hydroxylamin. Derselbe beschreibt einen Weg zur Trennung dieser Säuren von einander und von Carbonsäuren. Zur Ueberführung der *Paratoluylsäure* in *Paratoluidin* ist die Bereitung des Chlorides jener Säure erforderlich. Dieses ist fast unzersetzt flüchtig. Es wird zunächst durch Hydroxylamin in *Paratoluylmonohydroxamsäure* verwandelt und weiter durch Behandlung dieser Säure mit Chlorbenzoyl in *Paratoluylbenzhydroxamsäure*. Das Kalisalz dieser Säure zersetzt sich in *Diparatoluylharnstoff*, welcher sich beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr in Kohlensäure und salzs. Paratoluidin spaltet. Die Base bildet bei 44 bis 45° schmelzende Blättchen. Die Benzhydroxamsäure entwickelt bei der Destillation viel Kohlensäure. Dem erstarrten Rückstand kann mit Salzsäure nur wenig Benzoësäure und Anilin entzogen werden. Die bei der Destillation der *Anishydroxamsäure* neben *Anissäure* entstehende Base ist wahrscheinlich *Amidoanisol*. Diese Base bildet große, in Wasser lösliche, bei 55·5 bis 56·5° schmelzende Tafeln, ihre Benzoylverbindung bei 155 bis 156° schmelzende Blättchen. Bei der Destillation der *Paratoluylhydroxamsäure* entsteht bei 43 bis 44° schmelzendes Paratoluidin. Bei dem nämlichen Processe liefern benzhydroxams. Baryum Anilin und kohlens. Baryt, anishydroxams. Baryum dagegen Amidoanisol und Baryumcarbonat.

H. Rotermund (3) studirte die Zersetzungserscheinungen des *dibenzhydroxams. Kali's* (4) beim Behandeln mit Wasser. Heißes Wasser zerlegt das Salz in Benzoësäure, *Diphenylharnstoff* und Kohlensäure. Kaltes Wasser wirkt wesentlich in gleichem Sinne. 1 Mol. Natronhydrat bildet mit einem Mol. Dibenz-

(1) Jahresber. f. 1872, 787. — (2) Jahresber. f. 1873, 737. — (3) Ann. Chem. 175, 257. — (4) Jahresber. f. 1872, 787.

hydroxamsäure Diphenylharnstoff; die doppelte Menge Natronhydrat erzeugt nur Benzoësäure und *Benzhydroxamsäure*. Auch längere Berührung der Dibenzhydroxamsäure mit kohlens. Natron hat die Bildung von Diphenylharnstoff im Gefolge.

F. Pieschel (1) untersucht die bei der Destillation der *Dibenzhydroxamsäure* (2) auftretenden Producte genauer. Es entstehen neben Kohlensäure *Phenylcyanat*, *Phenylcyanurat*, Benzoësäure und *Benzanilid*. Unter gleichen Umständen liefert die *Benzanishydroxamsäure* (3) Kohlensäure, *Anisanilid*, *Phenylcyanat*; die *Anisbenzhydroxamsäure* dagegen Kohlensäure, *Benzoylanisidin* und *Methoxylphenylcyanat*.

E. Eiseler (4) erhielt bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Kali in ätherischer Lösung drei verschiedene Körper. Der eine von diesen, *Dibenzhydroxamsäure-äthyläther* $\left(N\begin{cases}OC_7H_5O\\C_7H_5O\\C_2H_5\end{cases}\right)$, krystallisirt in bei 58° schmelzenden Prismen, löst sich leicht in Aether und Alkohol und zersetzt sich stürmisch bei höherer Temperatur. Concentrirte Salzsäure spaltet denselben beim Erhitzen in salzsaures Hydroxylamin, Benzoësäure und Benzoësäureäthyläther, heiſse Kalilauge in benzoësaures und *äthylbenzhydroxamsaures Kalium*. Die daraus frei gemachte *Aethylbenzhydroxamsäure* [$N(C_7H_5O), C_2H_5, HO$] ist ölförmig und wird von heiſser Salzsäure in Benzoësäureäthyläther und salzsaures Hydroxylamin zerlegt. Die neue Säure löst sich in Aether, Alkohol und Wasser. Ihr Kalisalz giebt mit Metallsalzlösungen Niederschläge. Der zweite bei der Reaction gebildete (ölförmige) Körper besitzt mit dem vorigen gleiche Zusammensetzung und übereinstimmendes Verhalten. Den dritten Körper hat Eiseler nicht näher untersucht. — In analoger Weise entsteht der *Benzanishydroxamsäureäthyläther* [$N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O$]. Derselbe schmilzt bei 69°, bildet rhombische Tafeln und wird von Kalilauge in äthylbenzhydroxam-

(1) Ann. Chem. **175**, 305. — (2) Siehe S. 687. — (3) Jahresber. f. 1872, 737. (4) Ann. Chem. **175**, 326.

saures und anissaures Kali, von Salzsäure in Benzoësäure, Anissäure und salzsaures Hydroxylamin zerlegt. Als Nebenproduct entsteht eine ölige Modification. *Anisbenzhydroxamsäureäther* krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 79°. Kali zerlegt denselben in Benzoësäure und in bei 32° schmelzende *Aethylanishydroxamsäure* [$N(C_8H_7O_2)H(C_2H_5)O$], concentrirte Salzsäure in Anissäureäther und salzsaures Hydroxylamin. — *Dibenzhydroxamsäuremethyläther* ist ein bei —15° nicht erstarrendes Oel, welches von Kali in *Methylbenzhydroxamsäure* übergeführt wird. Diese wird von Salzsäure in Benzoësäuremethyläther und salzsaures Hydroxylamin gespalten. — *Dibenzhydroxamsäureäthylenäther* [$(N(OC_7H_5O)C_7H_5O)_2C_2H_4$] schmilzt bei 148° und ist gegen Kali ziemlich beständig. Er krystallisirt in Prismen und löst sich schwer in kaltem Aether und Alkohol.

E. Rostoski (1) gewinnt bei der Einwirkung von *Zimmtsäurechlorid* auf Hydroxylaminlösung ein Gemenge von *Zimmthydroxamsäure* [$N(C_9H_7O)H_2O$], *Dizimmthydroxamsäure* und regenerirter Zimmtsäure. Die Zimmthydroxamsäure schmilzt bei 110°. Ihre Lösung färbt Eisenchlorid intensiv violett. Sie löst sich wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, gut in Alkohol und Aether, nicht in Benzol. Das saure *Kaliumsalz* [$N(C_9H_7O)HKO, N(C_9H_7O)H_2O$], sowie das entsprechende saure Natriumsalz sind leicht zersetzliche gelbe Krystalle. Das Baryumsalz ist ein schwerlösliches, gelbes Krystallpulver, welches beim Erhitzen Kohlensäure und Ammoniak entwickelt, sowie Spuren eines basischen Körpers erzeugt. Die *Dizimmthydroxamsäure* [$N(C_9H_7O)_2HO$] löst sich schwer in Aether, nicht in Wasser und krystallisirt in bei 152° schmelzenden Prismen oder Blättchen, welche von Barytwasser nicht aufgenommen werden. Ihre aus der wässerigen Lösung einmal abgeschiedenen Salze sind in Wasser unlöslich. Das *Kaliumsalz* zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und verwandelt sich in wesentlich zimmts. Salz. Wird die Dizimmthydroxamsäure bis zur eben beginnenden Verkohlung

(1) Ann. Chem. 178, 213.

erhitzt, so entsteht ein Harz, welchem geringe Mengen eines bei 290° schmelzenden, krystallinischen Pulvers von der Zusammensetzung $N_3C_{17}H_{11}O_4$ entzogen werden können.

A. Steiner (1) sucht Aufschlufs über die Natur der beiden, von Lossen als *α*- und *β-Tribenzhydroxylamin* (2) bezeichneten Verbindungen zu erlangen und unterwirft dieselben einer Auswahl geeigneter Zersetzungsmittel. So behandelt Er die alkoholische Lösung der Körper mit Kalilauge und erhitzt dieselben mit Salzsäure auf 150°. Aufserdem zersetzt Er die Substanzen durch Erhitzen für sich und behandelt die Zersetzungsproducte von Neuem mit concentrirter Salzsäure bei 180°. Bezüglich der im Allgemeinen gleichlautenden Resultate verweisen wir auf die Abhandlung. Ein bemerkenswerther Unterschied beruht in der langsameren Zersetzung der *β*-Verbindung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, was übrigens seinen Grund in der verschiedenen zum Schmelzen erforderlichen Wärmemenge haben kann. *β*-Tribenzhydroxylamin schmilzt bei 100°, die *α*-Verbindung erst bei 142°.

C. Liebermann (3) theilt von Neuem Seine (4) Erfahrungen über die Darstellung des *Orceïns* mit und wiederholt, dafs letzteres ein Gemenge zweier Farbstoffe von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ sei. Die Trennung derselben ist Ihm nicht gelungen. Beide Körper sind lebhaft kantharidenglänzend und amorph.

C. Liebermann und F. Scheiding (5) bereiten *Bromnitronaphtylamin* durch mehrstündiges Erhitzen von *Bromnitroacetnaphtalid* mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170°. Orangefarbene, bei 200° schmelzende Nadeln. Zur Darstellung des *Bromnitronaphtalins* lösen Sie Bromnitronaphtylamin in concentrirter Schwefelsäure, verdünnen mit Wasser, sättigen die gut gekühlte Lösung mit salpetriger Säure und bewerkstelligen die Reaction durch Zusatz von 2 Vol. Alkohol. Das Bromnitro-

(1) Ann. Chem. 178, 225. — (2) Dieser Bericht S. 170. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1649. — (4) Jahresber. f. 1874, 480. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1108.

naphtalin bildet sublimirbare, gelblichweifse, bei 131° schmelzende Nadeln. Durch Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure entsteht bei 112° schmelzendes *β-Naphtylamin* in Form perlmutterglänzender Blättchen, welches der Lösung durch Destillation mit Natronlauge entzogen wird. Die wässerigen Lösungen der Base fluoresciren blau. Die *Acetverbindung* schmilzt bei 132° und bildet langgestreckte Blätter. Das *salzs. Salz* krystallisirt in Blättern.

F. Scheiding (1) berichtet über das β-Naphtylamin und dessen Derivate. Durch Oxydation von *Bromnitronaphtylamin* mit verdünnter Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Beim Erhitzen von einem Th. *Bromnitroacetnaphtalid* mit 6 Th. absolutem Alkohol und 0,2 Th. Stangenkali entstehen 70 bis 75 Proc. orangerother Nadeln von bei 200° schmelzendem *Bromnitronaphtylamin*. Die *Diazoverbindung* desselben bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 84 bis 85° unter Zersetzung. Sie löst sich in kaltem Wasser und wird von kochendem Wasser in bei 142° schmelzendes *Bromnitronaphtol* übergeführt. Durch Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht *Bromnitronaphtalin*. Das *β-Naphtylamin* ist geruchlos und krystallisirt in Blättchen. Unter den Salzen zeichnen sich besonders das *Pikrat* und das *Sulfat* aus. Ersteres krystallisirt aus Wasser in langen gelben Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Letzteres ist so schwer löslich, dafs es mit Erfolg benutzt werden kann, um α-Naphtylamin von β-Naphtylamin zu trennen.

F. Reuter (2) erhält beim Erhitzen von Aethylenbromid mit *Naphtylamin*, am besten durch Mischen von 100 g Naphtylamin mit 30 g Aethylenbromid und 60 g Benzol und Erwärmen auf den Siedepunkt des letzteren, neben bromwasserstoffsaurem Naphtylamin *Monoäthylendinaphtyldiamin*. Die Base löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und leicht in Aether. Sie schmilzt bei 127°. Das *Sulfat* löst sich schwer in Wasser und bildet mikroskopische Krystalle. Chlorkohlensäureäther

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1651. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 23.

liefert damit bei 156° schmelzendes, in Alkohol leicht lösliches *Monoäthylendinaphtyldiaminurethan*.

A. Groll (1) gewinnt nach mehrstündigem Erhitzen von *Nitrophenolkalium* mit alkoholischem Bromäthyl auf 140 bis 160°, bei 258° siedenden *Nitrophenoläthyläther* (2) und daraus mittelst Zinn und Salzsäure *Amidophenoläthyläther*. Beide Substanzen sind Oele, die letztere siedet bei 228°. Die *Formylverbindung* des Amidoäthers bildet prachtvolle Krystalle, schmilzt bei 62° und siedet bei 292°. Bromäthyl wirkt substituirend auf Orthoamidophenoläther und erzeugt ein prachtvolles bromwasserstoffsaures Salz einer weiter äthylirten Base. Dieselbe ist ein gelbes Oel.

V. Hemilian (3) erhält bei der Reduction des *Dinitrophenols* (Schm. 113°) mit Zinn und Salzsäure oder Jodphosphor und Wasser Salze des *Diamidophenols* und nicht solche des Diamidobenzols, wie Gauhe (4) gefunden hatte. Dieselben krystallisiren gut, werden aber in wässeriger Lösung rasch zersetzt. Diese Lösungen werden von Alkalien dunkelblau gefärbt und scheiden braune Flocken aus.

O. Wallach und Th. Huth (5) bestätigen die Angaben von Wichelhaus (6) betreffs der Einwirkung von PCl_5 auf *Benzolsulfamid*. Da Sie aber finden, dafs das auftretende Chlor nur Folge einer secundären Reaction ist, ferner dafs PCl_3 bei zweitägigem Erhitzen mit Benzolsulfamid auf 100° nicht reagirt, glauben Sie den Procefs nicht im Sinne der Gleichung :



$$C_6H_5SO_2NH_2 + PCl_3 = C_6H_5SO_2NH.PCl_2 + HCl + Cl_2$$

auffassen zu dürfen. PCl_5 erzeugt bei 160° mit Benzolsulfamid unter Gasentwicklung einen Phosphor und Chlor enthaltenden Körper. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf *Benzolsulfanilid* entsteht PCl_3 und eine schwierig krystallisirende Substanz.

C. L. Jackson (7) untersucht den Nachlauf des Anilinnachlaufes. Es gelingt Ihm, in dem bei 280 bis 320° über-

(1) J. pr. Chem. [2] 12, 207. — (2) Jahresber. f. 1858, 412. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 768 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1868, 743. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 317. — (6) Jahresber. f. 1869, 396. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 968.

gehenden Theil neben *Naphtylamin* eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N$ aufzufinden. Die Untersuchung einer Reihe von Salzen dieser Base lassen Ihn glauben, dafs dieselbe *Amidotolylphenyl* sein dürfte.

P. Ebell (1) erhielt bei Reduction der von Ihm gewonnenen isomeren *Mononitrobenzonaphtylamide* (2) zwei Verbindungen. Die eine derselben, *Monamidobenzonaphtylamid*, ist schwer löslich und schmilzt bei 224°; die andere, *Anhydrobenzodiamidonaphtalin*, schmilzt bei 210°. Durch Erhitzen dieser letzteren mit Jodamyl auf 160° entsteht eine jodhaltige Substanz, welche beim Behandeln mit Kalilauge Jodamyl abspaltet. — Beim Kochen des *Paramononitrobenzonaphtylamids* (α-, Schmelzp. 224°) mit Kalilauge entsteht *Nitronaphtol*, welches bei 164° schmilzt (3). Nitriren des *Benzonaphtylamids* mit *starker* Salpetersäure erzeugt bei 252° schmelzende Nadeln von *Dinitrobenzonaphtylamid*. — *Dinitroacetonaphtylamid* (mittelst Eisessig aus der vorigen Verbindung erhalten) schmilzt bei 251° und krystallisirt in langen gelben Nadeln. *Dinitroamidonaphtalin*, durch alkoholisches Ammon bei 160° aus dem Dinitrobenzonaphtylamid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in bei 233° schmelzenden Nadeln. — *Diamidobenzonaphtylamid* ist ein leicht zersetzlicher, käsiger Niederschlag. Das *Chlorhydrat* und *Sulfat* dieser Base krystallisiren in Nadeln. — *Dinitrobenzonaphtylamid* liefert beim Kochen mit Kalilauge gelbe Nadeln des bei 138° schmelzenden *Dinitronaphtols* (4), welches durch Reduction mit Schwefelammon in das bei 130° schmelzende *Nitroamidonaphtol* übergeht. Diese Verbindung krystallisirt in grünen Nadeln, welche in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind. *Nitrobenzamidonaphtol* krystallisirt in kleinen rothen Nadeln, welche in Alkohol löslich sind.

A. Borodin (5) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von *Nitrosoamarin*. Dieser Körper krystallisirt in schiefen, rhombischen Tafeln, besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{17}(NO)N_2$, wird

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 562. — (2) Jahresber. f. 1874, 761. — (3) Jahresber. f. 1873, 442. — (4) Jahresber. f. 1869, 475. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 933.

von Wasser weder benetzt noch gelöst, aber von Alkohol u. s. w. aufgenommen. 30 Th. siedender Alkohol von 95 Proc. lösen einen Theil Substanz. Sie sintert bei 149 bis 150°, bräunt sich und entwickelt Stickstoff sowie Stickoxyd, unter gleichzeitiger Bildung von viel *Lophin* und einer kleinen Menge einer nach Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit. Durch Behandlung des Nitrosoamarins mit weingeistiger Kalilauge entstehen die beiden letzten Producte neben Ammoniak. Säuren entwickeln mit der alkoholischen Lösung des Nitrosoamarins Stickstoff und erzeugen *Amarin* neben salpetrigs. Aether. In geringerem Grade verläuft derselbe Procefs in der wässerigen Lösung. Beim Erwärmen des Nitrosoamarins mit Phenol entsteht ein Oel, dessen alkalische Lösung mittelst Zinkstaub entfärbt und beim nachfolgenden Schütteln mit Luft tief blau gefärbt wird. Bei directer Einwirkung von salpetriger Säure auf Amarin entsteht ein complicirt zusammengesetzter, sauerstoff- und stickstoffhaltiger Körper.

Diazo- und Azoververbindungen.

C. W. Blomstrand (1) findet, dafs Strecker die Ansicht über die Constitution der *Diazoverbindungen* mit Ihm theilte und hat in Seiner „Chemie der Jetztzeit" die Zusammensetzung derselben als Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs benutzt. Wir verweisen auf die betreffende Abhandlung.

W. Michler (2) unterwarf einige Dinitroverbindungen der Reduction mit Natriumamalgam in der Erwartung zu Azoverbindungen zu gelangen. Bei der Behandlung der bei 204° schmelzenden, in Natronlauge gelösten *Dinitrobenzoësäure* mit Natriumamalgam entsteht eine vollkommen schwarze, in keinem Lösungsmittel lösliche Masse von der Zusammensetzung



$C_6H_3\begin{cases}N\\N\end{cases}\!\!>O,\ COOH$. Er nennt diese Verbindung *Biazoxybenzoësäure*.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 51. — (2) Ann. Chem. 175, 150.

Zinn und Salzsäure reduciren dieselbe zu *Diamidobenzoësäure*, rauchende Salpetersäure führt sie in *Mononitrobiazoxybenzoësäure*, eine in ihren äufseren Eigenschaften schlecht charakterisirte Substanz über. — Aus der bei 179° schmelzenden Dinitrobenzoësäure entsteht *Isobiazooxybenzoësäure*, welche von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird. *Dinitrobenzol* und *Dinitrotoluol* liefern schwarze, mit sauren Eigenschaften ausgestattete Massen, welche nicht in krystallisirte Substanzen zu verwandeln sind.

A. Baeyer und C. Jäger (1) erhielten bei 41° schmelzendes gelbes *Diazobenzolpiperidin* ($C_6H_5 . N_2NC_5H_{10}$) durch Mischen von wässerigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Piperidin. Pikrinsäure giebt mit der ätherischen Lösung jenes Körpers goldgelbe Krystalle von *pikrinsaurem Diazobenzol*, welches auch aus salpetersaurem Diazobenzol und pikrinsaurem Natrium direct bereitet werden kann. Dieses zersetzt sich bei 95 bis 100°. Gröfsere Mengen verpuffen beim Erhitzen. Es löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, Aether oder Benzol.

A. Baeyer und C. Jäger (2) bereiten *Diazobenzoldimethylamid* ($C_6H_5NNN(CH_3)_2$) durch Vermischen wässeriger Lösungen von Dimethylamin mit salpetersaurem Diazobenzol. Es ist ein gelbliches Oel, welches in kleinen Mengen unzersetzt destillirt werden kann, in gröfseren beim Erhitzen explodirt zu Dimethylamin. Mit Wasserdämpfen ist der Körper flüchtig und ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Alkohol und Säuren. Die wässerige Lösung der meisten Salze zersetzt sich nach kurzer Zeit, wobei Phenol, Dimethylamin und Stickstoff entstehen. Das *Pikrat* besitzt die Zusammensetzung ($C_6H_5NNN(CH_3)_2$ + $C_6H_2(NO_2)_3OH$) und bildet in Aether schwer lösliche, gelbe Nadeln. In ähnlicher Weise bereiten Sie *Diazobenzoläthylamid* [$C_6H_5NNN(C_2H_5)H$], welches wahrscheinlich mit dem von Griefs gewonnenen *Aethyldiazobenzolimid* identisch ist. Das *Pikrat*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 893. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 148.

dieser Verbindung zersetzt sich leicht. Die beiden Amide zersetzen sich allmählich beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen mit salzsaurem Anilin, unter Bildung von *Amidoazobenzol* und salzsaurem *Dimethylamin,* resp. Aethylamin. — Durch Versetzen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin und Kalilauge gewinnen Sie rothe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2O_2$, also eines *Oxyazobenzols.* Das Oxyazobenzol krystallisirt aus Aether und sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Das Sublimat schmilzt bei 166°. Der nämliche Körper entsteht beim Erhitzen von *Diazobenzoldimethylamid* mit Resorcin.

A. Laubenheimer und Ad. Winther (1) haben aus Metachlornitrobenzol (Schmelzp. 44·2°) ein *Dichlorazoxybenzol*

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl\text{-}N \\ \quad | \rangle O \\ C_6H_4Cl\text{-}N \end{matrix}$$

dargestellt. Zur Gewinnung desselben erhitzt man 5 Th. Metachlornitrobenzol mit 4 Th. Aetzkali und 25 Th. Alkohol (85 Gew.-Proc.) am Rückflufskühler im Wasserbade, entfernt die Lampe, wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt, und erhitzt nach dem Aufhören des Siedens von Neuem noch etwa eine halbe Stunde lang zum Kochen. Auch wenn man 100 g Chlornitrobenzol auf einmal verarbeitet, verläuft die Reaction durchaus ruhig. Das bei nachherigem Erkalten sich ausscheidende Dichlorazoxybenzol wird zur Entfernung eines hartnäckig anhängenden rothen Farbstoffes entweder unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt, oder es wird die Lösung in kochendem Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, wodurch der Farbstoff zerstört wird. Letzterer wird ferner zerstört durch Erwärmen mit wässeriger Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. und durch weiteres Erhitzen der geschmolzenen Substanz auf etwa 200°. Das reine Dichlorazoxybenzol krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hell ockerfarbenen, platten langen Nadeln. Es schmilzt bei 97°, sublimirt bei etwa 180° in platten Nadeln und verpufft schwach bei stärkerem Erhitzen im

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1623.

Reagensrohr unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Aether, heifsem Eisessig, kochendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol. Bei 18° erfordert 1 Th. Dichlorazoxybenzol etwa 350 Th. Alkohol von 85 Gew.-Proc. zur Lösung. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und beim Kochen dieser Lösung erhält man eine schön roth gefärbte Flüssigkeit. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird das Dichlorazoxybenzol in eine in Alkohol sehr schwer lösliche und daraus in kleinen gelblichen Nadeln krystallisirende *Nitroverbindung* übergeführt. Beim Erwärmen derselben mit Natronlauge und etwas Schwefelammonium oder Zinnchlorür entsteht eine intensiv fuchsinroth gefärbte Lösung, die sich beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz eines Ueberschusses des Reductionsmittels wieder entfärbt. — Kocht man Dichlorazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium am Rückflufskühler unter Einleiten von Schwefelwasserstoff und zeitweiligem Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks, so entsteht *Dichlorhydrazobenzol* $\begin{matrix} C_6H_4Cl\text{-}NH \\ | \\ C_6H_4Cl\text{-}NH \end{matrix}$, das man durch Abdestilliren des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol in kleinen glänzenden, fast farblosen Kryställchen erhält, welche eine den einfachen Gypskrystallen ähnliche Form besitzen. Schmelzp. 94°. In Alkohol ist es leicht, in Aether sehr leicht löslich. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. — Das Dichlorhydrazobenzol geht beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid leicht in *Dichlorazobenzol* $\begin{matrix} C_6H_4Cl\text{-}N \\ \| \\ C_6H_4Cl\text{-}N \end{matrix}$ über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in längeren orangerothen Nadeln, schmilzt bei 101°, ist in kaltem Alkohol nur wenig löslich und löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. — Das Dichlorhydrazobenzol verhält sich gegen Säuren ganz dem Hydrazobenzol (1)

(1) Jahresber. f. 1863, 424.

analog und geht beim Erwärmen mit Salzsäure in *Dichlordiamidodiphenyl* $\begin{matrix} C_6H_3Cl\text{-}NH_2 \\ | \\ C_6H_3Cl\text{-}NH_2 \end{matrix}$ über. Die aus der Lösung des salzs. Salzes durch Ammoniak gefällte Base krystallisirt aus Alkohol in glänzenden flachen Prismen, schmilzt bei 163° (corr. 166·8°), ist in Wasser fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Das aus dem Dichlorhydrazobenzol durch Erwärmen mit Salzsäure dargestellte *salzs. Dichlordiamidodiphenyl* $C_{12}H_6Cl_2(NH_2)_2$, 2 HCl ist meist violett gefärbt, wird aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle farblos. Es bildet kleine Blättchen und ist in Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Das *Platinchloriddoppelsalz* $C_{12}H_6Cl_2(NH_2)_2$, 2 HCl + $PtCl_4$ ist ein in Wasser sehr schwer löslicher, dem Ammoniumplatinchlorid gleichender Niederschlag. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das *salpeters. Salz* bildet weiße Blättchen. Das *schwefels. Salz* krystallisirt in weißen, sehr kleinen Nädelchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

A. Laubenheimer und W. Will (1) empfehlen zur Darstellung des *Dichlorazoxybenzols* aus Parachlornitrobenzol (Schmp. 83°) (2) 6 Th. des letzteren mit 2 Th. Aetzkali und 25 Th. Alkohol (85 Gew.-Proc.) am Rückflußkühler im Wasserbade zu erwärmen. Die Reaction verläuft durchaus ruhig und gelingt die Reinigung des Productes sehr leicht durch Kochen der Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure und nachheriges einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Nach A. Laubenheimer (3) bildet das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol (Schmelzp. 54·5°) dargestellte *Tetrachlorazoxybenzol* $\begin{matrix} C_6H_3Cl_2\text{-}N \\ | \\ C_6H_3Cl_2\text{-}N \end{matrix}{>}O$ (4) in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1626. — (2) Jahresber. f. 1872, 669 u. 672. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1626. — (4) Jahresber. f. 1874, 373.

reinem Zustande sehr kleine hellgelbe Nädelchen, welche bei 141·5° schmelzen. Man erhält es zuerst in etwas bräunlich carminrothen Nädelchen, deren Farbe sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ändert. Durch Thierkohle, leichter noch durch Kochen mit Eisessig und etwas Salpetersäure läfst sich der Farbstoff entfernen.

C. Jäger (1) erhielt aus dem *Nitrosophenol* (2) Azophenol auf die Weise, dafs Er die Lösung von *Nitrosophenol* in überschüssiger Kalilauge zur Trockne verdampfte, einige Zeit auf 180° erhitzte und alsdann mit Säure versetzte. Es scheidet sich hierauf bei 214° schmelzendes *Azophenol* ab, welches nicht unzersetzt sublimirt. Jäger hält es für Paraazophenol. Es löst sich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und nicht in Benzol.

A. Claus und Suckert (3) leiteten zur Darstellung des *Azophenylens* ($C_{12}H_8N_2$) Azobenzol durch glühende Röhren, erhielten aber neben Blausäure, Ammoniak, Cyanammonium und Kohle nur *Diphenyl*, *Anthracen* und *Chrysen* ohne Azophenylen. Auch aus Dinitrodiphenyl oder durch Oxydation des Benzidins läfst sich Azophenylen nicht gewinnen. Man scheidet dieses jedoch vortheilhaft aus dem Rohproduct der Destillation des azobenzoësauren Kalkes ab. Zu dem Ende fällt man anfangs durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalisch gemachte alkoholische Lösung jenes Rohproducts *Hydrazophenylen*, welches letztere durch Sublimation in Azophenylen vom Schmelzpunkte 171° übergeht. Das Hydrazophenylen löst sich mit dunkelrother Farbe in conc. Schwefelsäure. Diese Lösung wird bei vorsichtigem Zusatz von Wasser intensiv grün. Das Azophenylen liefert bei Behandlung mit einem Gemenge von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gelbgrüne Nädelchen von *Mononitroazophenylen*. Dieses schmilzt bei 209 bis 211° und ist sublimirbar. Schwefelwasserstoff erzeugt damit eigenthümliche

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1499. — (2) Dieser Bericht S. 421. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 37.

Zersetzungsproducte. Beim Behandeln von Azophenylen, besser der alkoholischen Lösung desselben mit rauchender Salpetersäure, entsteht bei 131° schmelzendes *Dinitroazophenylen*.

Claus und Heusinger finden, dafs der Siedepunkt des Azophenylens über 360° liegt. Sie bereiten ein Dichlorid und ähnliche Additionsproducte desselben durch Erhitzen mit HJ oder HCl auf 120°. Die Zusammensetzung der *Azobenzoësäure* entspricht der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$, weil die Kupfersalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation fast reines *Azobenzol* liefern.

A. Claus und Heusinger (1) erhielten durch Einleiten von trockenem Chlor in die alkoholische Lösung des *Azophenylens* schön krystallisirendes, leicht zersetzliches *Azophenylenchlorid* $C_{12}H_8N_2Cl_2$ von rother Farbe. *Jodwasserstoffsaures Azophenylen* ($C_{12}H_8N_2HJ$), durch Erhitzen von Azophenylen mit conc. Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr gewonnen, bildet dunkelgrüne Nadeln, welche von Wasser in ihre Componenten zersetzt werden. — *Bromwasserstoffsaures Azophenylen* ($C_{12}H_8N_2HBr$) krystallisirt beim Verdampfen einer Auflösung von Azophenylen in conc. Bromwasserstoff; in entsprechender Weise kann das *salzsaure Salz* in rhombischen Säulen gewonnen werden. Dieses liefert ein prachtvoll krystallisirendes *Platindoppelsalz* und ein *Quecksilber-* und *Goldchloriddoppelsalz*. Das *salpetersaure Quecksilberoxydazophenylen* $C_{12}H_8N_2Hg(NO_3)_2$ bildet rubinrothe Krystalle, welche von Schwefelwasserstoff in grünes *Hydrodiazophenylen* übergeführt werden. *Salpetersaures Silberoxydazophenylen* $[C_{12}H_8N_2(AgNO_3)_2]$, bildet verpuffende Blättchen. Zinnchlorür reducirt das salzsaure Azophenylen zu grünem *Hydrodiazophenylen*. Das salzsaure Salz dieser Base bildet grüne Blättchen. — Bei der Destillation des Azophenylens mit Phosphorpentachlorid entweicht Phosphortrichlorid und entsteht ein rother Körper, welcher von Wasser in Salzsäure und eine gelbe chlorhaltige Substanz gespalten wird. Diese kann in zweifach-gechlortes Azophenylen übergeführt werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 600.

J. Annaheim (1) bereitet *Tetrazoxysulfobenzid* [$(C_6Cl_3N_2OH)_2SO_2$] durch Lösen von 15 Th. salzsaurem *Diamidooxysulfobenzid* in 70 Th. Alkohol und Zufügen von 15 Th. Amylnitrit. Der Körper bildet sechsseitige mikroskopische Blättchen, welche an der Luft und im Sonnenlicht in einen rothen Farbstoff umgewandelt werden. Er löst sich nicht in Weingeist, aber in salzsäurehaltigem Wasser und verpufft heftig bei 120°. Durch Reduction des *Nitrooxysulfobenzids* mit Zinn und Salzsäure entsteht *Amidooxysulfobenzid*, welches in kalter Salzsäure beinahe völlig unlöslich ist.

J. Friese (2) bereitet *Azonitromethylbenzol* [$C_6H_5 . N_2 . CH_2(NO_2)$] durch Vermischen wässeriger Lösungen von *Natriumnitromethan* und der entsprechenden Menge von salpetersaurem Diazobenzol. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kirschrothen feinen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 153° und verpufft in höherer Temperatur. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, gesättigt blauvioletter Farbe. Kochende rauchende Salzsäure verwandelt das Azonitromethylbenzol in eine weiſse Substanz.

V. Meyer und G. Ambühl (3) bereiteten durch Mischen von schwefelsaurem Diazabenzol mit Natriumnitroäthan *Azonitroäthylphenyl* ($C_6H_5 . N_2 . C_2H_4NO_2$). Dieses bildet orangefarbene, rechtwinkelige, bei 136 bis 137° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser nicht lösen. Das Azonitroäthylphenyl löst sich mit blutrother Farbe in Alkalien und wird durch Säuren von diesen geschieden. Seine ammoniakalische Lösung wird von Metallsalzen gefällt und es selbst von Zinn und Salzsäure zu einem farblosen Körper reducirt. Es löst sich mit violettrother, bald schmutzig werdender Farbe in concentrirter Schwefelsäure. — Vortheilhafter läſst sich das Azonitroäthylphenyl durch Behandeln einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Anilin mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1059. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1078. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 751 u. 1073.

Kaliumnitrit und darauf folgendes Eintragen dieser Flüssigkeit in eine alkalische Nitroäthanlösung bereiten. Die neue Substanz färbt Seide rein und intensiv golbgelb und bildet Salze mit 2 Atomen Metall. Das *Azonitropseudopropanbenzol* ist ein gelbes Oel, welches sich nicht in Alkalien löst. Rauchende Salzsäure entzieht dem Azonitroäthylphenyl beim Kochen $^1/_3$ des Stickstoffs und erzeugt wahrscheinlich Essigsäure und eine farblose Base. Brom liefert mit Azonitroäthylphenyl eine schön krystallisirende Verbindung, welche leicht Brombenzol abspaltet.

F. Fittica (2) hat die isomeren *Azobenzoësäuren* und insbesondere deren *Aether* vergleichend untersucht. Die freien Säuren, aus den dreiNitrobenzoësäuren nach derMethode von Strecker(3) dargestellt, unterscheiden sich fast gar nicht von einander, sie sind sämmtlich gelblichbraune bis rothbraune, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen (4). Dagegen sind die Aethyläther wohl charakterisirte und von einander verschiedene Verbindungen. Sie wurden direct aus den entsprechenden Nitrobenzoësäureäthern dargestellt. *Orthoazobenzoësäureäther* bildet hochrothe Nadeln, die sich ziemlich schwierig in heifsem Alkohol, leichter in Aether, nicht in Wasser lösen und bei 138 bis 139° schmelzen. *Metazobenzoësäureäther* schmilzt bei 97° und zeigt im Uebrigen die von Strecker beschriebenen Eigenschaften. Er entsteht nach Fittica sowohl aus Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 141°, als von 127° (5). *Parazobenzoësäureäther* ist schon von Beilstein und Reichenbach (6) beobachtet worden. Fittica erhielt denselben beim Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser zuerst als weifse faserige Masse, die sich in heifsem Alkohol, sowie in Aether leicht, in kaltem Alkohol schwierig, in Wasser nicht löste. Aus Alkohol umkrystallisirt bildete er röthlichgelbe dicke Prismen vom Schmelzpunkt 88°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1073. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 252; „Ueber einige besondere Benzolderivate", Marburg, 1876. — (3) Jahresber. f. 1868, 344. — (4) Vgl. Claus, Jahresber. f. 1873, 728. — (5) Dieser Bericht S. 565. — (6) Jahresber. f. 1864, 344.

F. Fittica (1) erhielt durch Behandlung der *β*- und *γ-Nitrotoluylsäure* mit *Natriumamalgam* entsprechende Azosäuren. Man liefs das Natriumamalgam in alkalischer Lösung und so lange (etwa einen Tag lang) einwirken, bis durch überschüssige Essigsäure keine Fällung mehr entstand (2). Man fällt die Azosäuren mit Salzsäure oder entzieht sie der essigs. Lösung mit Aether. Die *β-Azotoluylsäure* $C_{16}H_{14}N_2O_4$ stellt nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gelbliche mikroskopische Nadeln dar, welche bei 182 bis 184° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure, ziemlich leicht in kochendem Wasser, fast nicht in kaltem lösen. Sie entsteht auch durch dieselbe Reaction aus *α*-Nitrotoluylsäure. Die *γ-Azotoluylsäure* wurde zur Reinigung aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigt büschelförmig vereinigte, gelbbräunliche Nadeln, ist in heifsem und kaltem Wasser so gut wie unlöslich, ziemlich reichlich löslich in kochendem Alkohol und Essigsäure, am leichtesten aber in Aether. Sie sublimirt bei etwa 240° ohne vorher zu schmelzen und schwärzt sich dabei gleichzeitig.

G. Barsilowsky (3) gewinnt bei der Oxydation des krystallisirten *Toluidins* mit übermangansaurem Kali neben *Azotoluol* (4) einen rothen Körper von gleicher Zusammensetzung. Durch Behandeln des letzteren mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff entsteht das bei 170 bis 172° schmelzende, in Blättchen krystallisirende *Hydrazotoluol* ($C_{14}H_{16}N_2$). Dasselbe wird aus Alkohol umkrystallisirt und ist vor Luftzutritt zu bewahren. Rauchende concentrirte Salpetersäure führt den rothen Körper in *Trinitroazoxytoluol* ($C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$) über. Dieses bildet gelbe, nicht unzersetzt schmelzende Blättchen.

E. Fischer (5) erhielt beim Eintragen von *Diazobenzolnitrat* in eine kalt gehaltene Lösung von saurem, besser neutralem schwefligsaurem Kali, eine gelbe Krystallmasse von der

(1) In den S. 565 angeführten Abhandlungen. — (2) Dabei färbte sich das Einwirkungsproduct der *γ*-Säure stets vorübergehend rosenroth. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 695 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1873, 726. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 589.

Zusammensetzung $C_6H_5N_2SO_3K$ (1). Bei Verwendung überschüssigen sauren Sulfites in der Wärme entstehen weifse Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O$ (2). Das erste dieser Salze ist leicht zersetzlich (beim Kochen mit Wasser), liefert mit Benzoylchlorid neben viel Harz *Benzoylphenoläther* und wird von reducirenden Agentien, am besten von Zinkstaub und Essigsäure in siedender wässeriger Lösung in das zweite Salz übergeführt. Dieses wird von Oxydationsmitteln wieder in den gelben Körper zurückverwandelt und giebt mit Benzoylchlorid ein Dibenzoylderivat des *Phenylhydrazins* ($C_6H_5N_2H(COC_6H_5)_2$). Zu dessen Darstellung erhitzt man 50 Th. trockenes weifses Salz mit 70 Th. Benzoylchlorid und 80 bis 90 Th. Chloroform, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Das *Dibenzoylphenylhydrazin* besitzt saure Eigenschaften, reducirt in alkoholischer Lösung ammoniakalisches Silbernitrat und schmilzt bei 187 bis 188°. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur entweichen Benzoësäure, Bittermandelöl, Benzanilid; Harze bleiben zurück. Beim Erhitzen mit Salzsäure von 1·19 spec. Gew. auf 100° erfolgt glatte Spaltung in Benzoësäure und *Phenylhydrazin* (3). Das salzsaure Salz der Base sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, seideglänzenden Blättchen und löst sich schwer in concentrirter kalter Salzsäure. Die Base ist eine blätterige Krystallmasse. Die wässerige Lösung schwärzt Silberlösung und zersetzt Fehling'sche Lösung unter Gasentwicklung. Chlorkalk oxydirt die Base rasch. In saurer Lösung ist dieselbe gegen Reductionsmittel beständig. Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff reagiren lebhaft und schon in der Kälte auf sie. — In ähnlicher Weise entsteht aus *Diazotoluol* und neutralem schwefligs. Alkali zunächst ein gelbes Salz, welches bei Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in ein weifses Salz umgewandelt wird. Aus demselben bereitet Fischer bei 188° schmelzendes *Dibenzoyltolylhydrazin* und *Tolylhydrazin*. Die Base

(1) Jahresber. f. 1869, 672. — (2) Jahresber. f. 1871, 722. — (3) Siehe den nachfolgenden Artikel.

krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Blättchen. Die weifsen Salze nennt Fischer *hydrazinsulfos. Salze*. Ihre heifse wässerige Lösung wird auf Zusatz von einem halben Volum Salzsäure direct in Hydrazinverbindungen übergeführt. Der Schwefel wird dabei in Form von Schwefelsäure abgespalten. — Im Anschlufs hieran bespricht Fischer die Theorie der Bildung eines schon von Römer und Strecker gewonnenen Salzes von der Zusammensetzung $C_6H_8N_2SO_8$.

E. Fischer (1) beschreibt eine vortheilhafte Darstellungsmethode der Hydrazinverbindungen. Zu einem abgekühlten Gemisch von 20 Th. Anilin, 80 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1·19) fügt man langsam 25 Th. käufliches Kaliumnitrit und giefst diese Lösung allmählich in eine Solution von überschüssigem, käuflichem Natriumsulfit. Die alsdann mit Salzsäure beinahe neutralisirte Lösung wird auf dem Wasserbad mit Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt und hieraus unter successivem Zusatz kleiner Mengen Salzsäure bis zur Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin eingeengt. Das *Phenylhydrazin* besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5N_2H_3$, bildet glasglänzende, bei 23 bis 23·5° schmelzende Krystalle und siedet bei 231 bis 235°. Es löst sich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, ist aber in concentrirten Alkalien unlöslich. Bei Luftzutritt röthet es sich durch oberflächliche Oxydation. Das *Pikrat* löst sich leicht in Alkohol, das *Sulfat* bildet seideglänzende Blättchen. Die wässerige Lösung desselben reducirt Silbersalze. Salpetersäure oxydirt die Base zu verschiedenen Nitroverbindungen des Benzols und Phenols, concentrirte warme Lösungen der Alkalien zersetzen dieselbe in Kohlenwasserstoffe. Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base entsteht *Dibenzoylphenylhydrazin* (2). Benzolsulfochlorid (1 Mol.) erzeugt mit der ätherischen Lösung der Base (2 Mol.) die Verbindung $C_6H_5 . N_2H_2 . SO_2 . C_6H_5$. Heftig reagiren Acetylchlorid, Phtalylchlorid und Essigsäureanhydrid auf die Hydrazinbasen. Schwefel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1005. — (2) Siehe den vorhergehenden Artikel.

kohlenstoff vereinigt sich mit Phenylhydrazin unter Wärmeentwicklung zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5N_2H_3)_2CS_2$. Diese Verbindung verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 100° Schwefelwasserstoff und geht in einen aus Alkohol in Prismen krystallisirenden Körper über. Eine entsprechende Substanz liefert das Phenylhydrazin bei Behandlung mit trockener Kohlensäure. Die Zusammensetzung derselben ist $(C_6H_5 . N_2H_3)_2CO_2$. Dieser Körper reducirt Fehling'sche Lösung augenblicklich, ist leicht veränderlich und besitzt intensiven Geruch. Die rein weifse, krystallinische Substanz löst sich schwer in kaltem Wasser und Aether, leicht, aber unter Zersetzung, in Alkohol. Trocknes Phenylhydrazin wird von gasförmiger salpetriger Säure verharzt, seine wässerige, abgekühlte Lösung von derselben in ein Nitrosoderivat von der Zusammensetzung $C_6H_5N_2H_2 . NO$ (*Phenylnitrosohydrazin*) umgewandelt. Diese Nitrosoverbindung entwickelt beim Erhitzen rothe Dämpfe und wird von Oxydationsmitteln zerstört. Zink und Schwefelsäure erzeugen in der alkoholischen Lösung des Körpers viel Anilin. An der Luft ziemlich beständig, verwandelt er sich in geschlossenen Gefäfsen schnell in eine heftig riechende Flüssigkeit. Das *Phenylnitrosohydrazin* wird schon in der Kälte von reinem Wasser zersetzt. Alkalihaltiges heifses Wasser erzeugt *Diazobenzolimid*, reines Wasser aufserdem noch Anilin und Harze.

E. Fischer (1) gewinnt *Nitrosodimethylin* durch Behandeln des salzsauren Dimethylamins in concentrirter, angesäuerter, wässeriger Lösung mit salpetrigsaurem Kali und Erwärmen auf 60 bis 70°. Der Körper ist ein gelbes, eigenthümlich stechend riechendes Oel, welches von Zinkstaub und Essigsäure reducirt wird zu salzs. *Dimethylhydrazin*. Dieses bildet langfaserige Krystalle. Die daraus gewonnene Base $[(CH_3)_2=N-NH_2]$ ist flüssig, leicht flüchtig und riecht nach Ammoniak. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und ist ziemlich beständig gegenüber Alkalien und Oxydationsmitteln. Die Halogensalze der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1587.

selben sind flüchtig und reduciren in alkalischer Lösung Fehling'sche Flüssigkeit. *Diäthylhydrazin*, auf ähnliche Weise wie das Dimethylhydrazin gewonnen, ist ein farbloses Liquidum. *Nitrosoäthylanilin* (1) liefert bei Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure *Monoäthylphenylhydrazin* $C_6H_5 . N\langle^{C_2H_5}_{NH_2}$. Das salzs. Monoäthylphenylhydrazin ist weifs, färbt sich aber im feuchten Zustande an der Luft und im Licht schnell bläulich. Die freie Base ist ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel, welches Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen reducirt.

Nitrile.

A. Steiner (2) sucht die Existenz eines *Knallquecksilberammoniums* darzuthun und zeigt, dafs die von Liebig, Kekulé (3) und Anderen gefundene Zersetzung des Knallquecksilbers durch Schwefelwasserstoff in *Sulfocyanammonium* und Kohlensäure, zur Folge eines secundären Processes ist. Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in trockenen Aether, in welchem Knallquecksilber suspendirt ist, entsteht neben Sulfocyanammonium ein weifser Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_2H_8N_4O_6S_2$, welcher bei Sommertemperatur innerhalb weniger Stunden in Kohlensäure, *Sulfocyansäure* und Schwefel zerfällt und sich nicht in Wasser löst.

A. Steiner (4) findet, dafs der eine der von Ihm (5) bei Einwirkung von Anilin auf *Knallquecksilber* erhaltenen Körper *diphenylirtes Guanidin* (6) ist und sich in Form eines Queck-

(1) Jahresber. f. 1874, 783. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1177. — (3) Jahresber. f. 1857, 287. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 518. — (5) Jahresber. f. 1874, 776. — (6) Jahresber. f. 1874, 822.

silbersalzes im Reactionsproducte vorfindet. Er schmilzt bei 146°. Der andere neutrale Körper schmilzt bei 149°. Die Trennung derselben gelingt mittelst Alkohol. Der bei 149° schmelzende Körper ist *Phenylharnstoff*. Er wird beim Kochen der wässerigen Lösung unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak theilweise in *Diphenylharnstoff* umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt bei 150° vollkommen. Paratoluidin liefert bei der Einwirkung auf Knallquecksilber *Paratoluylharnstoff*, Schmelzpunkt 180° und *Ditolylguanidin*, Schmelzpunkt 168°. Analoge Producte erzeugt Naphtylamin mit Knallquecksilber. — Im Anschlufs hieran berichtet Er, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Knallquecksilber Harnstoff, *Guanidin* und zwei Nitrokörper von hohem Molekulargewicht und gleicher empirischer Zusammensetzung ($C_7H_{18}N_{11}O_8$) entstehen. Der eine derselben wird als Quecksilberverbindung gewonnen und ist amorph. Der andere findet sich im freien Zustande und bildet kleine Nadeln. Läfst man Ammoniak auf Knallquecksilber bei 70° unter Druck einwirken, so entsteht ein dritter, nadelförmig krystallisirender Nitrokörper von der Zusammensetzung $C_6H_{11}N_9O_8$. Derselbe wird von Wasser und verdünnter Salzsäure bei 150° vollkommen in Kohlensäure und Ammoniak gespalten, rauchende Salzsäure scheint ihn nicht zu verändern. Er löst sich leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol und bildet schön krystallisirende Salze.

Nach V. Merz und K. Schelnberger (1) entsteht beim Ueberleiten der Dämpfe von Chlorbenzol, Brombenzol oder Bromnaphtalin über stark erhitztes gelbes Blutlaugensalz *Benzonitril* und *Naphtonitril* in merklicher Menge. Beim Erhitzen von Brombenzol mit Blutlaugensalz auf circa 400° entsteht Benzonitril. Dasselbe und *p-Tolunitril* entstehen beim Erhitzen der jodirten Kohlenwasserstoffe mit Cyansilber. Beim Erhitzen von Benzol mit Cyanquecksilber auf circa 400° entstehen Blausäure und Benzonitril. Aehnlich verhält sich Naphtalin.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 918 und 1680.

Paternò und Spica (1) bereiten *Paratolunitril* durch Destillation von Paratoluylsäure mit Kaliumsulfocyanat. Dasselbe bildet eine unter 761·8 mm Druck bei 217·8° siedende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt. Der feste Körper schmilzt bei 28·5°. Weniger rein entsteht die Verbindung bei der Destillation von Kaliumparatoluolsulfat mit Cyankalium. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Paratolunitrils bildet sich bei 168° schmelzendes *Paratoluylsulfamid* $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\ CS.NH_2\end{smallmatrix}\right)$. Dasselbe liefert bei Reduction mit nascentem Wasserstoff *Paratolylamin* $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_2NH_2\end{smallmatrix}\right)$. Wird in gleicher Weise Alphatolylnitril mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so erhält man *α-Toluylsulfamid*, welches aus Alkohol in kleinen, bei 98° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es löst sich nicht in Wasser und liefert mit Salzsäure ein basisches Amin von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$. Das Chlorhydrat bildet in Alkohol, Wasser und Benzol lösliche Nadeln, welche oberhalb 230° unter Zersetzung schmelzen.

Cyanamid und Verwandtes.

E. Drechsel (2) bemüht sich, die Ueberführung des Harnstoffs in *Cyanamid* zu bewerkstelligen, was ihm jedoch bei Anwendung wasserentziehender Körper nicht direct gelingt. Wohl aber vermag Er einige zwischen Harnstoff und Cyanamid stehende Producte in das Letztere überzuführen. So geht das *Ammelid*, welches nach Drechsel unter den Zersetzungsproducten des Harnstoffs durch höhere Temperatur sich vorfindet, beim Erhitzen in einem Strom feuchter und warmer Koh-

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 25; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 441 und 821 (Corresp.). — (2) Habilitationsschr. 1875; J. pr. Chem. [2] **11**, 209, 284; Chem. Centr. 1875, 490.

lensäure in Cyanamid über. Zweckmäfsig wird das Letztere jedoch nach Volhard (1) gewonnen, wobei es übrigens stets mit kleinen Mengen eines fremden Körpers verunreinigt ist. Das Cyanamid läfst sich durch höhere Temperatur in *Dicyandiamid* überführen. Dieses sublimirt beim Erwärmen zum Theil unverändert, zerfällt aber auch zum Theil in Folge der hohen Bildungstemperatur unter spontaner Erhitzung in Ammoniak und *Melam*. Das Cyanamid löst sich leicht in Wasser sowie in Alkohol, zerfliefst in Aetherdampf und wird leicht von Acetonitril und Monochloressigäther aufgenommen. Auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aethylidenchlorid ist es, wenngleich schwierig, löslich. *Silbercyanamid* ist ein hellgelber amorpher Niederschlag, der sich in siedendem Ammoniak löst. Diese Lösung scheidet beim Erkalten nur einen Theil des Salzes aus und enthält sodann Dicyandiamid. *Kupfercyanamid* krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung in kugeligen Aggregaten. *Bleicyanamid* ähnelt dem Jodblei. *Natriumcyanamid* bildet ein weifses, fein krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser unter starker Erhitzung löst. Es entwickelt beim Schmelzen Ammoniak und Stickstoff. *Baryumcyanamid* ist ein flockiger Niederschlag. *Salzs. Cyanamid* entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die reine ätherische Lösung des Cyanamids. Es ist ein luftbeständiges, lockeres Pulver, welches aus Alkohol in Wärzchen krystallisirt, sich leicht in Wasser löst und beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt. *Bromwasserstoffs. Cyanamid* ist ein krystallinischer Körper. — Das *salpeters. Salz* ist äufserst unbeständig. — Nascirender Wasserstoff führt das Cyanamid in Methylamin und Ammoniak über. Salpetrige Säure wirkt heftig auf dasselbe ein und führt es zum Theil in Dicyandiamid über. Beim Erhitzen des Cyanamids mit Acetamid auf 110 bis 120° entstehen Dicyandiamid, Ammoniak und Essigäther. Beim Erhitzen des Natriumcyanamids mit Wasser auf 150° oder 100° entstehen unter Kohlensäureentwickelung Harnstoff, Am-

(1) Jahresber. f. 1874, 782.

moniak und carbamins. Salz. Drechsel bemüht sich, durch Erhitzen von Cyanamid und Monochloressigäther mit oder ohne Jodkalium Cyanamidoessigsäure darzustellen. Statt derselben gewinnt Er *Melidoessigsäure* [$CH_2(CN)_3N_3H_6)COOH$]. Dieselbe entsteht beim Vermischen des aus 5 g Natrium und 5 g Cyanamid gewonnenen, breiigen Natriumcyanamids mit 15 g Monochloressigäther, 5 g Cyanamid und 10 cbcm Alkohol und mehrstündiges Erhitzen des Gemenges im Wasserbade. Die Melidoessigsäure verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen und ist ein schwaches Gift. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, insgleichen mit Wasser bei 160°, sowie mit kochender Kalilauge oder verdünnter Salzsäure in höherer Temperatur. *Salzs. Melidoessigsäure* krystallisirt in langen Nadeln, welche von siedendem Wasser etwas zersetzt werden. Das Salz ist in concentrirter Salzsäure unlöslich und wird von schwefels. Ammoniak aus der wässerigen Lösung gefällt. Das *salpeters. Salz* bildet rautenförmige Tafeln. *Salpeters. melidoessigs. Silberoxyd* krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in Nädelchen. Das *schwefels. Salz* bildet prismatische Krystalle. Das nadelförmige *Phosphat* wird von Alkohol zersetzt. Melidoessigs. Kalium und Natrium ziehen mit Begierde Kohlensäure an. — Drechsel studirte auch die Einwirkung von Chloräthyl auf Cyanamid und betrachtet die Zusammensetzung des Letzteren gemäfs der Formel $CN . NH_2$, indem Er auf die Analogieen des Verhaltens der Melidoessigsäure, Harnsäure und des Guanins aufmerksam macht.

R. Engel (1) beschreibt einige Salze des *Cyanamids*, aus deren Zusammensetzung Er die Formel $C\langle{}^{NH}_{NH}$ für dieses ableitet. Aufserdem die Silbersalze des *Dicyandiamids*, des *Kreatins*, sowie Silber- und Quecksilbersalz des *Glycocyamins* Das Dicyandiamid verhält sich anders gegen salpeters. Quecksilberoxyd als gegen Quecksilberchlorid.

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 272.

E. Baumann (1) erhielt beim Kochen des *Dicyanamids* mit verdünnten Säuren das stark basische *Dicyanamidin*. Beim Kochen des Dicyanamids mit Barythydrat entsteht die von Hallwachs (2) erhaltene *Amidodicyansäure*, deren Kalisalz auch durch directe Einwirkung von Cyanamid auf Kaliumcyanat gewonnen werden kann. Concentrirte Schwefelsäure entbindet aus der Amidodicyansäure viel Gas, verdünnte Schwefelsäure sowie verdünnte Salpetersäure verwandeln sie in *Biuret*. Dieses entsteht auch in kleiner Menge beim Erwärmen der Amidodicyansäure mit concentrirter Salzsäure.

S. Gabriel (3) sucht die Zusammensetzung des *Ammelids* zu erforschen, um zwischen den Formeln von Liebig und Kopp $C_6H_9N_9O_3$, oder Gerhardt $C_3H_4N_4O_2$ zu entscheiden. Eine bestimmte Entscheidung vermag Er nicht zu geben und begnügt sich damit, auf die verschiedenen chemischen Eigenschaften der von den einzelnen Forschern erhaltenen Körper aufmerksam zu machen. Beim Lösen von rohem *Melam* in concentrirter heifser Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol gewinnt Er ein schneeweifses, kreideartiges Product von der Zusammensetzung $C_3H_4N_4O_2$. Dasselbe ist identisch mit dem aus Harnstoff gewonnenen Ammelid. Das *Nitrat* der Base krystallisirt in Schuppen, das *Chlorhydrat* in mikroskopischen Nadeln.

A. Claus und Henn (4) empfehlen folgende Methoden zur Darstellung von *Melamin*. Bei 20stündigem Kochen einer Mischung von 25 g Melam, 100 g Kalihydrat und $2^1/_2$ l Wasser werden nahezu 50 Proc. Melamin, bei 6 bis 7stündigem Kochen einer Mischung von 20 g Melam, 100 g Kalihydrat und 1 l Wasser 35 bis 36 Proc. Melamin gewonnen. Stärkere Kalilauge erzeugt cyanurs. Salz. Das *jodwasserstoffs. Melamin* krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Aether des Melamins lassen sich auf gewöhnliche Weise nicht bereiten. In der Hoffnung, ein triphenylirtes Melamin zu erhalten, haben Claus und Henn

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 708. — (2) Jahresber. f. 1868, 315. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1165. — (4) Ann. Chem. 179, 120.

Anilin auf *Cyanursäure* einwirken lassen, doch erhielten sie bei zweitägigem Erhitzen von Anilin mit Cyanursäure auf 180° nur Diphenylharnstoff. Angestellte Versuche haben ergeben, dafs der Letztere in alkoholischer Lösung 6 Atome Brom aufzunehmen vermag. Sie isoliren einen *zweifach-gebromten Diphenylharnstoff*, in welchem die beiden Bromatome benachbart stehen. Alkoholisches Ammoniak zerlegt denselben beim Erhitzen glatt in Harnstoff und zwei Mol. Bromanilin.

A. Claus (1) hat die zum Theil in Gemeinschaft mit Seipel (2) ausgeführten Untersuchungen über die *Thioprussiamsäuren* im Zusammenhange veröffentlicht.

Urethane.

A. Kretschmar (3) findet als Zersetzungsproducte des *Acetylurethans* (4) bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Kohlensäure, Ammoniak und Essigäther. Unter den nämlichen Umständen zerfällt *Acetyloxamethan* (5) in Oxalsäure, Essigsäure, Ammoniak und Alkohol. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Urethan auf 150 bis 160° entsteht neben Kohlensäure eine Substanz von der Formel des *Benzoylallophansäureäthers* ($C_{11}H_{12}N_2O_4$). Dieselbe schmilzt bei etwa 163°. — Im Anschlufs hieran erwähnt Kretschmar, dafs Chlorkohlensäureäther mit Acetamid in Kohlensäure, Salmiak und Essigäther, mit Benzamid in Kohlensäure, Salmiak und Benzoësäureäther sich zerlege.

Harnstoffe.

M. Jaffe (6) gewinnt aus Hundeharn eine eigenthümliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_4O_4$, welche Er

(1) Ann. Chem. 179, 184. — (2) Jahresber. f. 1874, 791. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 103. — (4) Jahresber. f. 1874, 792. — (5) Daselbst. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 811.

Urocaninsäure nennt. Sie zeigt die Eigenschaften sowohl einer Säure als Base, schmilzt bei 212 bis 213° unter Entwickelung von Wasser und Kohlensäure mit Hinterlassung einer starken Base, *Urocanin* ($C_{11}H_{10}N_4O$). Diese löst sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser. Ihr *Platindoppelsalz* bildet ein rothes krystallinisches Pulver, welches in heifsem Wasser schmilzt.

E. Grimaux (1) gewinnt durch Erhitzen von *Harnstoff* mit *Brenztraubensäure* auf 100° ein festes Reactionsproduct. Dasselbe läfst sich in drei verschiedene Verbindungen zerlegen, welche nach eigenthümlichen Gesetzen entstanden zu sein scheinen.

J. E. Loughlin (2) benutzt die Schwerlöslichkeit des *salpeters. Harnstoffs* zur Gewinnung von Harnstoff aus Harn. Ersteren zerlegt Er mit kohlens. Baryt und entzieht der zur Trockne eingedampften Lösung den Harnstoff mit siedendem Alkohol.

Chichester A. Bell (3) bereitet *Kaliumcyanat* durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Kaliumdichromat und benutzt die nach dem Entfernen des gröfsten Theils jenes Salzes gebliebenen Rückstände zur Bereitung von *Harnstoff*. Wohlgetrocknetes Blutlaugensalz liefert 25 Proc. seines Gewichtes Harnstoff.

V. von Zotta (4) erhielt ein eigenthümliches Oel beim Behandeln von salpeters. *Diäthylharnstoff* mit salpetrigs. Alkalien. Dasselbe sinkt in Wasser unter, schmeckt brennend und entwickelt schon bei einer Temperatur unter 100° Gase und weifse Dämpfe. Beim Erhitzen der mit Sand vermischten Substanz entweicht Kohlensäure, Aethylen, Stickstoff und wahrscheinlich *Aethylcarboxylamin*. Wässerige concentrirte Kalilauge zersetzt die Substanz in Aethylamin, erhitztes Wasser entwickelt daraus Kohlensäure. Warme Salpetersäure erzeugt Aethylaminnitrat unter Abspaltung von Kohlensäure.

(1) Compt. rend. 80, 53; Bull. soc. chim. [2] 23, 49. — (2) Am. Chemist 5, 362. — (3) Chem. News 32, 99. — (4) Ann. Chem. 178, 101.

W. Michler (1) erhielt durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die Ligroïnlösung von Diäthylamin bei 205° siedenden *tetraäthylirten Harnstoff*. Derselbe löst sich in Säuren und wird von Alkalien aus diesen Lösungen gefällt. Bei gleicher Behandlung von Diphenylamin entsteht ein bei 85° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $CO\langle^{Cl}_{N(C_6H_5)_2}$, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Diphenylamin in phenylirte Harnstoffe übergeht.

D. M' Creath (2) gewinnt acetylirten *Monophenylharnstoff* $CH_2(C_6H_5)(C_2H_3O)N_2O$ in bei 183° schmelzenden Nadeln durch Erhitzen von *Diphenylguanidin* mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Derselbe Körper entsteht auch aus Monophenylharnstoff bei gleicher Behandlung. Beim Erhitzen von Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid auf 150° entweicht etwas Kohlensäure unter Bildung von *Monoacetyldiphenylharnstoff* $(CH(C_6H_5)_2 . (C_2H_3O)H_2O)$, welcher in Blättern krystallisirt und bei 115° schmilzt. Essigsäureanhydrid erzeugt beim Erhitzen mit *Urethan* auf 100° das von Salomon (3) erhaltene, monoacetylirte *Urethan*. Dieses schmilzt bei 77 bis 78° und zersetzt sich bei 150° in *Acetamid* Essigäther und Kohlensäure.

R. B. Warder (4) bereitet *Phenylenharnstoff* $\left(\begin{matrix} CO\langle^{NH_2}_{NH} \\ CO\langle^{NH}_{NH_2} \end{matrix} \rangle C_6H_4\right)$ durch Digestion von salzs. Phenylendiamin mit Kaliumcyanat. Der Körper bildet gewöhnlich röthlich gefärbte Krystalle, welche sich in Wasser und Alkohol schwer lösen. Die Krystalle schmelzen über 300° und liefern ein nadelförmiges Sublimat.

P. Griefs (5) bereitet durch Einwirkung von Metanitrobenzoxylchlorid auf Harnstoff *Metanitrobenzoxylharnstoff* und durch Kochen dieses Körpers mit Schwefelammonium *Metamidobenzoxylharnstoff* $CO . H_2 . C_6H_4(H_2N)CO . N_2$. Dieser bildet feine,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1664. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1181. — (3) Jahresber. f. 1873, 581. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1180. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 221.

bitter schmeckende, in heifsem Wasser und heifsem Alkohol ziemlich leicht, in Aether nicht lösliche Nadeln, welche beim Erwärmen auf 200° in eine neutrale Substanz übergehen. Die Lösung des Körpers in Kalilauge wird sowohl von Kohlensäure als auch von Quecksilberchlorid gefällt. Sein salzs. Salz bildet weifse Nadeln und enthält ein Molekül Krystallwasser. Metamidobenzoxylharnstoff sowie das isomere Benzglycocyamin (1) zerfallen beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure und Amidobenzoësäure. Beide Verbindungen führen zu der intermediären Uramidobenzoësäure (2) (Benzhydantoïnsäure). Verdünnte Salzsäure zerlegt den Metamidobenzoxylharnstoff beim Kochen in Amidobenzoësäure und Harnstoff, verdünnte und concentrirte Salzsäure lassen das Benzglycocyamin unangegriffen.

E. Grimaux (3) versuchte durch die Zersetzung neuer synthetischer Harnstoffabkömmlinge zu Harnsäurederivaten zu gelangen. Durch Behandeln des *Aepfelsäureharnstoffs* mit Brom entstehen je nach den Versuchsbedingungen verschiedenartige Substitutionsproducte. Fünf Körper dieser Art vermag Er zu isoliren. Denselben kommen die Formeln zu : 1) $C_9H_4Br_6N_4O_5$, H_2O; 2) $(C_9H_3Br_4N_4O_4)_2H_2O$; 3) $C_8H_5BrN_4O_4$; 4) $C_9H_6Br_2N_4O_5$; 5) $C_4H_4Br_2N_2O_3$. Der unter 5) angeführte Körper krystallisirt in glänzenden, harten, in Alkohol und Aether ziemlich löslichen hexagonalen Krystallen, welche bei längerem Erhitzen auf 150° Zersetzung erleiden. Durch Behandlung mit Ammoniak geht diese Substanz, sowie die unter 2) erwähnte in einen Körper über, welchem die Eigenschaften des *Murexids* zukommen. — Bei der Einwirkung von Harnstoff auf *Asparagin* entsteht ein Körper von der Zusammensetzung $C_5H_7N_3O_3$. Dieser liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Salzsäure Aepfelsäureharnstoff. Der Aepfelsäureharnstoff krystallisirt in Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 215 bis 220°. Seine Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes in Wasser sehr leicht löslich.

(1) Benzkreatin, Jahresber. f. 1874, 889; dieser Bericht S. 723. — (2) Jahresber. f. 1872, 725. — (3) Bull. soc. chim. [2] 24, 337; Compt. rend. 81, 325.

Erwärmt man nach A. Raab (1) *Cumenylchlorid* (aus Cuminalkohol und Salzsäure bereitet) einige Minuten lang mit überschüssigem *Silbercyanat* und destillirt dann ab, so erhält man eine gelbliche klare Flüssigkeit, die sich jedoch, offenbar durch Bildung von Cyanurat, rasch trübt und allmählich verdickt. Das frisch destillirte *Cyanat* erstarrt in Berührung mit Ammoniak zu einer krystallinischen Masse von *Cumenylharnstoff* $CO\langle{}^{NH \cdot C_{10}H_{13}}_{NH_2}$. Derselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in prachtvollen kleinen Nadeln, die bei 133° schmelzen und sich leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Mit Anilin erhält man ebenso den *Phenylcumenylharnstoff* $CO\langle{}^{NH \cdot C_{10}H_{13}}_{NH \cdot C_6H_5}$, kleine, bei 146° schmelzende Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol lösen. Durch Destillation des Cumenylharnstoffs wie auch des Cyanats mit Kali erhält man das *Amin*, welches mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erwärmung zu einem Krystallbrei gesteht. Dieser Körper, wahrscheinlich cumenylsulfocarbamins. Cumenylamin, wird aus Alkohol schön krystallisirt erhalten und liefert mit Quecksilberchlorid das entsprechende *Senföl*.

Ad. Claus und Hermes (2) gewinnen beim Erhitzen gleicher Moleküle *Sulfoharnstoff* und Jodäthyl mit Alkohol ein unbeständiges Additionsproduct von der Zusammensetzung $CH_4N_2S \cdot C_2H_5J$. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Sulfoharnstoff entweder auf 1 Mol. Jodäthyl oder während nur kurzer Dauer auf einen Ueberschufs des letzteren entstehen beständige Nadeln von der Zusammensetzung $[(CH_4N_2S) \cdot C_2H_5J]$, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Sulfoharnstoff und Acetylchlorid vereinigen sich bei 40° zu einem aus Alkohol krystallisirbaren, unbeständigen Körper. Chloressigsäure und Sulfoharnstoff wirken heftig auf einander ein. Wahrscheinlich neben kleinen Mengen *Pseudoschwefelcyan* entsteht dabei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber 1875, 1151. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 41.

Sulfoharnstoffchloressigsäure. Dieser Körper bildet weifse tafelartige Krystalle, welche mit Metalloxyden unbeständige Salze bilden, die leicht Chlor verlieren und zur Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers Veranlassung geben. Sulfoharnstoff und Oxaläther (1) scheinen zwei Additionsproducte zu liefern.

E. Baumann (2) bemerkt erst nach 2 Tagen die Bildung von *Sulfoharnstoff* beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in die wasserfreie ätherische Lösung von *Cyanamid*. Trockener Schwefelwasserstoff führt trockenes schmelzendes Cyanamid in Schwefelharnstoff über. Spuren von Säuren verhindern die Bildung des Harnstoffs in der ätherischen Lösung, Ammoniak befördert dieselbe in hohem Grade. Schwefelammonium führt das Cyanamid in wässeriger Lösung schon in der Kälte in Sulfoharnstoff über, ohne dafs nebenbei Dicyandiamid entsteht. Wie das Cyanamid verhalten sich auch seine Salze. Trockener Schwefelwasserstoff wirkt ungemein heftig auf *Cyanamidsilber* (3). Nach dem Versetzen einer verdünnten Schwefelharnstofflösung mit salpeters. Silber bis zum Verschwinden der Trübung bewirkt Zusatz von Salzsäure die Abscheidung eines Niederschlages $(CSN_2H_4)_2 + AgCl$. Derselbe wird von siedendem salzsäurehaltigem Wasser nicht zersetzt. Kochendes reines Wasser erzeugt damit Schwefelsilber, starke Salpetersäure spaltet Chlorsilber ab. Warmes Ammoniak entzieht den Krystallen alles Silber in Form von Schwefelsilber und erzeugt gleichzeitig Schwefel und *Dicyandiamidin*.

C. Forster (4) hat über die bereits erwähnten (5) *Derivate von Sulfoharnstoffen* ausführlicher berichtet.

Ad. Claus und Siegfried (6) bereiten durch Erhitzen von Bromäthyl, Alkohol und *Sulfoharnstoff* hexagonale Täfelchen der Verbindung CH_4N_2S, C_2H_5Br. Diese Verbindung ist leicht zersetzlich. Claus und Hermes finden, dafs sich der Sulfoharnstoff, je nach den Versuchsbedingungen, mit Jodäthyl zu

(1) Jahresber. f. 1874, 804. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 26. — (3) Dieser Bericht S. 710. — (4) Ann. Chem. 175, 26. — (5) Jahresber. f. 1874, 808. — (6) Ann. Chem. 179, 145.

den Verbindungen CH_4N_2S, C_2H_5J und $[2(CH_4N_2S)C_2H_5J]$ vereinigt. Analog reagirt Acetylchlorid gegen Sulfoharnstoff. Bei der Umsetzung des Letzteren mit Monochloressigsäure wird Sulfohydantoïn gebildet.

A. Claus (2) führt den *Sulfoharnstoff* durch Behandeln mit Salpeteräther in Sulfocyanammonium über. Salpetrige Säure verwandelt den Harnstoff unter Entwicklung von Stickoxyd und wahrscheinlich Stickstoff in einen röthlichen Körper. *Salpeters. Sulfoharnstoff* erleidet nach kurzem Aufbewahren spontane Zersetzung. Bei der Einwirkung von Sulfoharnstoff auf oxals. Silber entstehen neben zahlreichen anderen Producten glasglänzende Krystalle einer silberhaltigen Verbindung. Der Sulfoharnstoff vereinigt sich mit Chlorblei zu einem nadelförmigen Salz von der Formel $(CSN_2H_4)_2PbCl_2$. Ein ähnliches *Doppelsalz* bildet Quecksilberchlorür. Dasselbe löst sich in Wasser und leicht in Alkohol. Ammoniak und Kalilauge fällen die wässerige Lösung desselben, Zinnchlorür scheidet Calomel daraus ab. *Sulfoharnstoffschwefelcyanblei* $(CSN_2H_4)PbC_2N_2S_2$ krystallisirt in Nadeln. — Bei der Einwirkung von Brom auf Sulfoharnstoff bilden sich nach Claus und Siegfried bromhaltige Producte. — *Bromsulfoharnstoff* $(CSN_2H_4)_2Br_2$ entsteht unter heftiger Einwirkung beim Eintragen von 1 Mol. Brom in die concentrirte alkoholische Lösung von einem Mol. des Harnstoffs. Die Krystalle lösen sich unverändert in Alkohol, nicht in Aether und werden sowohl beim Erhitzen für sich auf 75°, als auch von Brom zersetzt. Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen Schwefel aus. Durch Eintragen von Natriumamalgam in die alkoholische Lösung wird Sulfoharnstoff regenerirt. — *Chlorsulfoharnstoff* $[(CSN_2H_4)_2Cl_2]$, durch Einwirkung von Chlor auf eine conc. alkoholische Lösung des Harnstoffs gewonnen, läfst sich mit Aether waschen und bei 95 bis 100° trocknen. Unter sorgfältiger Abkühlung lassen sich Chlorsulfoharnstoff und Bromsulfoharnstoff in wässerigen Lösungen bereiten.

(1) Ann. Chem. **179**, 185.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) gewinnen durch längeres Kochen von Parachloranilin mit Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol *Di-p-Chlorphenylsulfoharnstoff* [$CS(N . C_6H_4Cl . H)_2$]. Dieser Körper bildet bei 168° schmelzende Nadeln. Die Behandlung des Harnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Jod zur Erlangung von p-Chlorphenylsenföl ist unvortheilhaft. Sie bereiten dieses Senföl durch allmähliches Eintragen von 3 Th. Jod in die alkoholische Lösung von 7 Th. Sulfoharnstoff. Das *p-Chlorphenylsenföl* [$CS(N . C_6H_4 . Cl)$] krystallisirt in langen glänzenden, bei 45 bis 47° schmelzenden Nadeln. Als Nebenproduct in Form eines in Natron sowie Alkohol unlöslichen Harzes gewinnt man bei der Bereitung des Senföls *Di-p-Chlorphenylharnstoff* [$CO(NC_6H_4Cl . H)_2$]. Derselbe krystallisirt nur aus siedendem Eisessig. Er bildet lange Nadeln, welche von concentrirter Schwefelsäure anscheinend unverändert gelöst werden und verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen, bei 270°. *Tri-p-Chlorphenylguanidin* ($C_{19}H_{14}Cl_3N_3$) wird gleichfalls bei der Darstellung des Senföls und zwar aus dem soeben erwähnten Harze durch Auskochen mit Alkohol gewonnen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und krystallisirt in feinen Nadeln oder langen Spiefsen. Das *Chlorhydrat* bildet Nadeln, das Jodhydrat krystallisirt in bei 255° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 230° zerfällt die Base in Senföl und Sulfoharnstoff. — *p-Chlorphenylsulfurethan*, aus dem Senföl mittelst Erhitzen von Alkohol auf 140° dargestellt $\left(CS\langle{N . C_6H_4Cl . H \atop OC_2H_5}\right)$, wird durch Umkrystallisiren aus Ligroïn rein erhalten. Es schmilzt bei 102·5° unter theilweiser Zersetzung, bildet Nadeln und zerfällt in p-Chlorphenylsenföl bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid. Das p-Chlorphenylsenföl wird von pulverigem Kupfer nur langsam zersetzt. Das erzeugte Nitril führt zu einer bei 230° schmelzenden Säure, welche vielleicht *p-Chlorbenzoësäure* ist.

(1) Ann. Chem. 176, 46.

W. Weith (1) stellt die seither von Hofmann (2) für isomere *Aethylphenylsulfoharnstoffe* gehaltenen Verbindungen auf verschiedene Weise dar, findet aber, dafs in allen Fällen immer nur eine identische Substanz erzeugt wird. Dieselbe bildet grofse klinorhombische Krystalle, schmilzt bei 99 bis 99·5° und wird von Salzsäure bei 200° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylamin und Anilin gespalten. Der Aethylphenylsulfoharnstoff beginnt bei 150° zu sieden und entwickelt *Aethylsenföl* und Aethylamin. Bei 220° bleibt das Thermometer längere Zeit constant. Während der Destillation entweicht Schwefelwasserstoff. Im Destillat finden sich Aethylphenylsulfoharnstoff und Sulfocarbanilid. Beim Erhitzen des Aethylphenylsulfoharnstoffs mit Anilin entweicht *Aethylamin* und entstehen gröfsere Mengen von Sulfocarbanilid. Weith findet den Schmelzpunkt des *Aethyltolylsulfoharnstoffs* (3) bei 99°. Er bereitet den *Allylphenylsulfoharnstoff* aus Allylamin und Phenylsenföl und findet das erhaltene Product identisch mit dem bereits von Zinin (4) beschriebenen. Beide Körper schmelzen bei 98° und werden von Salzsäure in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Allylamin gespalten weshalb denselben die Constitution : $CS\left\langle\begin{matrix}NH(C_3H_5)\\NH(C_6H_5)\end{matrix}\right.$ zukommt. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von *Paratolylsenföl* und *Aethylamin*, von *Aethylsenföl* und *Paratoluidin* entstehen anscheinend identische, schiefrhombische, bei 95 bis 96° schmelzende Tafeln.

R. Lussy (5) erhitzt behufs der Einführung von Aethyl, bezw. Acetyl den von Ihm früher (6) beschriebenen geschwefelten Harnstoff, welchen Er jetzt *Toluylendisulfocarbamid* nennt, mit Jodäthyl, bezw. Chloracetyl auf 105°. Das *diäthylirte Toluylendisulfocarbamid* $NH(C_2H_5) . CS . NH(C_7H_6) . NH . CS . NH(C_2H_5)$ krystallisirt undeutlich, schmilzt bei 225°, die *Acetylverbindung* bildet weifse Nadeln, schmilzt bei 232° und löst sich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1528. — (2) Jahresber. f. 1868, 850. — (3) Maly, Jahresber. f. 1869, 636. — (4) Jahresber. f. 1852, 628. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 667. — (6) Jahresber. f. 1874, 756.

nur schwer in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig. Das Toluylendisulfocarbamid zerfällt beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, besser mit concentrirter Salzsäure in ein nicht unzersetzt flüchtiges Senföl von der Zusammensetzung $C_9H_6N_2S_2$. Dasselbe bildet ein braunes, durchsichtiges und ziemlich zähflüssiges Oel. Beim Zusammenstehen der ätherischen Lösungen von *Toluylendiamin* und Phenylsenföl bildet sich *Diphenyltoluylendisulfocarbamid* als weifses, bei 238° schmelzendes Krystallpulver. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird dieser Körper in vorstehend beschriebenes Senföl und *Tetraphenyltoluylenguanidin*, welches schöne braune Krystalle bildet, übergeführt.

A. W. Hofmann (1) bereitet *Angelicasenföl* (C_5H_9 . CSN) aus dem flüchtigen Gemenge primärer und secundärer Monamine und Diamine, welches beim Behandeln des aus dem im Handel vorkommenden Amylen und Brom entstehenden Dibromids mit Ammoniak erhalten wird. Angelicasenföl siedet bei 190° und vereinigt sich direct mit Ammoniak zu einer nadelförmig krystallisirenden Verbindung (C_5H_9CSN, H_3N), welche bei 103° schmilzt. Neuere Versuche machen Ihn zweifeln, dafs die bei der Einwirkung von Aethylenbromid (2) auf Ammoniak gebildeten flüchtigen Antheile Senföl liefern. Er findet, dafs die Bildung von Senföl (3) an das Vorhandensein von Monaminen geknüpft ist. Um primäre von secundären Aminen zu unterscheiden ist nach Hofmann die Isonitrilreaction zuverlässiger, als die Senfölreaction.

Guanidin und Verwandtes.

R. Engel (4) beschreibt eine Quecksilberverbindung des *Kreatins*, deren Analyse annähernd auf die Formel $C_4N_3H_7HgO_2$ (?) stimmt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 105. — (2) Jahresber. f. 1868, 652. — (3) Jahresber. f. 1868, 654. — (4) Bull. soc. chim. [2] 22, 395; Compt. rend. 80, 885.

Nach P. Griefs (1) erhält man *Benzglycocyamin* (2) auf dreierlei Weise. Durch Einwirkung von Kalilauge auf das Cyanid der Amidobenzoësäure, durch directe Vereinigung dieser Säure mit Cyanamid und durch Behandeln eines Körpers $C_{10}H_{12}N_2O_3$, welchen Cyan mit der alkoholischen Lösung der Amidobenzoësäure erzeugt, mit Ammoniak. — *α*-und *β-Methylbenzkreatin* entstehen, der erste Körper bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Benzglycocyamin, der zweite aus Methylamin und dem Körper $C_{10}H_{12}N_2O_3$. Das *α*-Methylbenzkreatin $\left(\begin{matrix} C_7H_5 . NCH_3 . O_2 \\ | \\ C(NH) . NH_2 \end{matrix}\right)$ krystallisirt in Blättchen, welche erst bei 115° $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser verlieren und sich in concentrirter Kalilauge lösen. Das *Chlorhydrat* bildet weifse rhombische Blättchen. Das *β*-Methylbenzkreatin besteht aus kleinen, spitz elliptischen oder drei- bis sechsseitigen Blättchen von glänzend weifser Farbe. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in Säulen oder Prismen. Beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser zerfällt das *α*-Methylbenzkreatin in *Methylamidobenzoësäure* ($C_7H_5(NCH_3H)O_2$) *(Benzsarkosin)* und Harnstoff, das *β*-Methylbenzkreatin (3) in Amidobenzoësäure und Methylharnstoff. Die Methylamidobenzoësäure bildet Blättchen von röthlichweifser Farbe. Ihr salzsaures Salz wird von salpetrigsaurem Kali in *Nitrosomethylamidobenzoësäure* ($C_7H_5(N . CH_3 . NO)O_2$) übergeführt.

A. Letnii (4) gewinnt bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Schwefelharnstoff *jodwasserstoffs. Aethylguanidin* ($CN_3H_4(C_2H_5)HJ$). Dasselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, welche bei 149° unter Zersetzung schmelzen. Das *Sulfat* enthält $1^1/_2$ Mol. Wasser, löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmilzt und zersetzt sich bei 169°. Eine alkoholische Jodlösung erzeugt bei der Einwirkung auf Rhodanammonium *Pseudosulfocyan* (5).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 322. — (2) Benzkreatin, Jahresber. f. 1874, 839 und dieser Bericht S. 716. — (3) Griefs nennt die besprochenen Verbindungen *α*- und *β-Benzkreatin*. Aber der Name Benzkreatin ist von Ihm bereits für eine andere Verbindung verbraucht worden (siehe Anm. [2]). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 767 (Corresp.). — (5) Claus, Jahresber. f. 1873, 763.

W. Weith und R. Ebert (1) leiten durch gekühltes Anilin *Chlorcyan* und gewinnen *Diphenylguanidin* (2), welches bei 147° schmilzt und ein charakteristisches Golddoppelsalz liefert. Beim Einleiten von Chlorcyan in auf seinen Siedepunkt erhitztes Anilin erhalten Sie einen Körper von den Eigenschaften des *Tetraphenylmelamins*. Derselbe schmilzt bei 217° und wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280° zersetzt, unter Abspaltung von Kohlensäure. Von den anderen Zersetzungsproducten isoliren Sie nur Ammoniak und Anilin. Aetzkali entwickelt beim Erhitzen mit Tetraphenylmelamin Ammoniak, Anilin und Diphenylamin. Dieselben Producte nebst Blausäure entstehen auch bei der Destillation des Tetraphenylmelamins. Bei der nämlichen Operation liefert das Diphenylguanidin die gleichen Producte. Heiſse Schwefelsäure zersetzt das Tetraphenylmelamin unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Sulfanilsäure, deren Baryumsalz farblose Prismen bildet.

D. M'Creath (3) bereitet durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Benzoë- resp. Essigsäureanhydrid mit *Triphenylguanidin* auf 100°, Behandeln der Rohproducte mit Alkohol, bei 185° schmelzendes *Dibenzoyltriphenylguanidin* und bei 131° schmelzendes *Diacetyltriphenylguanidin*. Beide Substanzen krystallisiren in Blättern. In analoger Weise entsteht *Dibenzoyldiphenylguanidin* aus *Diphenylguanidin* und Benzoësäureanhydrid. Monokline, bei 102° schmelzende Krystalle. Urethan schmilzt zwischen 47 und 50°.

W. Weith und B. Schröder (4) bereiten *β-Triphenylguanidin* durch zweistündiges, allmählich bis auf 125° zu steigerndes Erhitzen von Cyananilin mit Diphenylaminchlorhydrat. Groſse, farblose, stark lichtbrechende, isometrische Tafeln, welche sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist, Aether, schwieriger in Benzol und Ligroïn lösen und bei 131° schmelzen. Das *Chlorhydrat* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, dick tafelförmigen bis prismatischen Krystallen. Bei 23° C. lösen 100 Th.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 912. — (2) Jahresber. f. 1874, 822. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 888. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 294.

Wasser 28·4 Th. dieses Salzes. Das *Platindoppelsalz* ist ein anfangs hellgelber, flockiger Niederschlag, der unter Dunkeln krystallinisch wird. Die farblose Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen prächtig jodviolett. Chlorwasser fällt aus einer Lösung, welche $^{1}/_{500}$ Proc. Basis enthält, deutlich weiße Flocken. Die Base zerfällt beim Erhitzen mit conc. Salzsäureoder Kaliumhydroxyd auf 260°, nach vorgängiger Aufnahme von Wasser, in Kohlensäure, Ammoniak, Anilin und Diphenylamin. Beim mehrstündigen Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit β-Triphenylguanidin auf 150 bis 160° entweicht Schwefelwasserstoff und entstehen in Wasser lösliches *rhodanwasserstoffs. β-Triphenylguanidin,* sowie Phenylsenföl und Diphenylamin.

Nach W. Weith (1) gewinnt man durch Entschwefeln einer siedenden Benzollösung von *Aethylphenylsulfoharnstoff* (siehe S. 721) mittelst pulverigem Bleioxyd *Carboäthylphenylimid* von der Zusammensetzung $C\langle^{N\,.\,C_2H_5}_{N\,.\,C_6H_5}$. Dasselbe regenerirt durch Addition von Schwefelwasserstoff Aethylphenylsulfoharnstoff, und erzeugt durch Vereinigung mit Anilin *Aethyldiphenylguanidin.* Letzteres bildet ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat und ein gelbes Platindoppelsalz. Seine Constitution entspricht der Formel $C_6H_5\,.\,N{=}C\langle^{NH\,.\,C_2H_5}_{NH\,.\,C_6H_5}$. Von Kaliumhydroxyd wird es in kohlens. Kalium, Anilin und Aethylamin zerlegt. Manchmal entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf Carboäthylphenylimid neben der besprochenen Base noch α-Triphenylguanidin (2).

Harnsäure und Verwandtes.

E. Reichardt (3) untersuchte den Rohguano auf den Gehalt an *Harnsäure.*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1530. — (2) Jahresber. f. 1874, 825. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 323 u. 324.

L. M. de la Source (1) findet, dafs die Löslichkeit der *Harnsäure* nicht allein von der Temperatur, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wird, abhängt, sondern dafs die Maximaltemperatur, welche zum Zweck der Lösung überhaupt erreicht wurde, dabei einen besonderen Einflufs hat. Harns. Kali verwandelt sich bei Luftabschlufs, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, wenn in wässeriger Lösung, in *dialurs.* Salz. Derselbe Körper entsteht, wenn man reine Harnsäure fünfzig Stunden mit Wasser unter Luftabschlufs kocht und sodann mit Kali neutralisirt.

S. E. Phillips (2) theilt eine Auswahl Seiner Studien, welche sich auf die Erforschung der Constitution der *Harnsäure* beziehen, mit. Wir verweisen auf den gedankenreichen Aufsatz.

E. Mulder (3) berichtet über eine Reihe von Ihm angestellter Versuche, welche sich auf die von Strecker bewirkte Ueberführung der *Harnsäure* in *Oxonsäure* beziehen. Ueberläfst man eine mit Kalilauge versetzte Harnsäurelösung, welche vor Kohlensäurezutritt geschützt ist, der Einwirkung der Zeit, so entsteht ein Salz von der Zusammensetzung des *uroxans.* Kali's. Diese Umwandlung der Harnsäure erfolgt nur bei Luftzutritt. Die Harnsäure vermag ohne freien Sauerstoff kein Wasser aufzunehmen, beide treten gleichzeitig in das Molekül ein. Bei der Oxydation einer in bestimmten Verhältnissen bereiteten alkalischen Lösung des Allantoïns mit übermangans. Kali entsteht eine beträchtliche Menge *Allantoxansäure.* Bei der Oxydation der Harnsäure mit bestimmten Mengen dieses Oxydationsmittels entsteht keine Allantoxansäure. Die *Uroxansäure* zerfällt beim Erwärmen mit Ammoniak auf 60°. Das aus der in der Retorte gebliebenen klebrigen Masse bereitete Bleisalz stimmt in der Zusammensetzung mit dem *allantoïns. Blei* nahe überein.

L. Medicus (4) fand unter den hinterlassenen Präparaten A. Strecker's eine Reihe von Salzen zweier neuen, der Harn-

(1) Bull. soc. chim. [2] 23, 488. — (2) Chem. News 32, 209 — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1291. — (4) Ann. Chem. 175, 230.

säuregruppe angehörigen Säuren, der *Oxonsäure* $C_4H_5N_3O_4$ (1) und einer daraus bereiteten neuen Säure von der Zusammensetzung der *Lantanursäure* $C_3H_4N_2O_3$. Die Oxonsäure bildet zwei Reihen von Salzen und entsteht durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Harnsäure in alkalischer Lösung. Sie wird aus dieser Lösung von Essigsäure als saures Kalisalz gefällt. Das *saure oxons. Kalium* bildet wasserfreie Nädelchen. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Wasser. Das saure Baryumsalz enthält $^1/_2$ Mol. Wasser. Die Säure von der Zusammensetzung der Lantanursäure oder Allantursäure, für welche Medicus einstweilen den Namen *Glyoxalylharnstoff* vorschlägt, entsteht als Kalisalz unter lebhafter Kohlensäureentwickelung bei Zusatz von Essigsäure zur Lösung des oxons. Kalis. Der Glyoxalylharnstoff bildet dicke, glänzende Nadeln, und löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Das *Kalisalz* desselben bildet ein Krystallmehl, das Silbersalz ein anscheinend amorphes Pulver. Die einfache Bildungsweise des Glyoxalylharnstoffs veranlaſst Medicus zu theoretischen Schlüssen über die Constitution der Harnsäure und ihrer Abkömmlinge, auf welche wir hiermit verweisen. Derselbe schlägt rationelle Formeln für das *Xanthin*, *Guanin*, *Theobromin* und *Caffein* vor.

B. Tollens (2) giebt folgende Bereitungsmethode des *Parabansäurehydrats*. Man läſst 1 Th. Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. auf $^1/_2$ Th. Harnsäure bei etwa 60° einwirken und regelt die Temperatur je nach der beobachteten Reactionsenergie bis zum Ende des Processes zwischen 35 bis 55°. Bei späterem Erwärmen auf 70° erfolgt die Krystallisation von Parabansäurehydrat. Tollens macht durch ein Beispiel auf die Unterschiede im Verhalten von selbst bereiteter und gekaufter Harnsäure gegenüber Salpetersäure aufmerksam. Käufliche Säure wird von Salpetersäure ungemein energisch angegriffen.

(1) Dieser Bericht S. 726. — (2) Ann. Chem. 175, 227.

N. Menschutkin (1) berichtet über Abkömmlinge der *Dimethylparabansäure* (2). Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in Prismen, welche bei 155·5⁰ schmelzen, sublimiren und anscheinend unzersetzt bei 275 bis 277⁰ destillirt werden können. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Säure entsteht *Dimethyloxaluramid* [$C_2O_2(CH_3)N[CO(CH_3NH)]H_2N$], welches bei 225⁰ unter Zersetzung schmilzt. Dieser Körper löst sich selbst in siedendem Alkohol nur schwer. Säuren greifen die Dimethylparabansäure nicht an, Alkalien bewirken weitgehende Zersetzung. — Bei der Behandlung von *Succinimid* mit *Isocyansäureäthyläther* entsteht *Succidcyanäther* [$C_4H_5(C_2H_5)N_2O_3$], welcher nach Demselben in Beziehung zur Dimethylparabansäure steht. Dieser Aether schmilzt bei 94 bis 95⁰ und zerfällt beim Erhitzen auf 140⁰, schneller bei 150 bis 160⁰, sowie beim Kochen der wässerigen Lösung in seine Componenten. Der Aether löst sich in starken Säuren. Aus diesen Lösungen scheidet Wasser *Aethylsuccinursäure* ab, welche in Prismen krystallisirt, bei 166·5 bis 167⁰ schmilzt und beim Erhitzen über 180⁰ in Wasser, Succinimid und Isocyanäther gespalten wird. Die Säure löst sich schwer in Wasser und Alkohol. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in Blättchen. Durch Erhitzen des Succidcyanäthers mit alkoholischem Ammoniak auf 100⁰ entsteht *Aethylsuccinuramid*, welches in Nadeln krystallisirt, bei 195 bis 196⁰ schmilzt und sich schwer in Alkohol löst. *Succidcyanmethyläther* schmilzt bei 147 bis 148⁰, zersetzt sich bei höherer Temperatur und geht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei 100⁰ in *Methylsuccinuramid* über vom Schmelzpunkte 205 bis 207⁰. Der letzte Körper löst sich selbst in siedendem Alhohol nur schwer, in Wasser und kaltcm Alkohol ganz unbedeutend.

N. Menschutkin (3) untersucht die Salze der *Dialursäure*. Das Ammoniumsalz $C_4H_3(NH_4)N_2O_4$ und das Kalisalz $C_4H_3KN_2O_4$ zersetzen sich beim Lösen in Wasser, wodurch

(1) Ann. Chem. 178, 201. — (2) Jahresber. f. 1874, 838. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 766 (Corresp.).

Umwandlungsproducte von der Zusammensetzung $C_7H_8K_2N_4O_{10}$; $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$; $C_7H_8BaN_4O_{10}$ zu erhalten sind, welche ihrerseits beim Umkrystallisiren aus alkalischer Lösung die Ausgangsverbindungen regeneriren. Jedenfalls bedürfen die Formeln Bestätigung.

A. Baeyer (1) gewinnt wie früher (2) *Hydantoïn* bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Bromacetylharnstoff* und zeigt, dafs Mulder (3) diesen Körper nur deshalb nicht erhalten hat, weil er bei seinen Versuchen eine ungenügende Menge Alkohol verwendete. Das Hydantoïn erweicht bei 206° und schmilzt bei 216°. Bei 200 bis 195° erstarrt es krystallinisch.

E. Mulder (4) kann bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Bromacetylharnstoff* kein Hydantoïn (5) erhalten, gewinnt vielmehr eine andere Substanz von complicirter Zusammensetzung. *Schwefelhydantoïn* $\left(CS\begin{matrix} \diagup NH\,.\,CH_2 \\ \diagdown NH\,.\,CO \end{matrix}\right)$ entsteht bei der Einwirkung von *Monochloressigsäure* auf *Schwefelharnstoff*. Gelbes Quecksilberoxyd entschwefelt dasselbe nur schwer, basisches Bleiacetat liefert damit ein schönes gelbes Salz. Brom erzeugt mit Schwefelhydantoïn neben Oxalsäure *Dibromschwefelhydantoïn* $\left(CS\begin{matrix} \diagup NH\,.\,CBr_2 \\ \diagdown NH\,.\,CO \end{matrix}\right)$, welches leicht zersetzlich ist. Schwefelhydantoïn entsteht auch bei der Behandlung der wässerigen Lösung des aus Monochloressigäther und Schwefelharnstoff gebildeten krystallisirten Productes mit Ammoniak, ferner aus *Monochloracetamid*, Schwefelharnstoff und Alkohol, sowie beim gemeinschaftlichen Lösen von Monochloressigsäure und Schwefelharnstoff in Alkohol oder Wasser. Mulder beschreibt die beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Bromacetylharnstoff mit Schwefelharnstoff und Alkohol auf 70 bis 80° entstehenden Producte, durch deren Behandlung mit heifsem Wasser und Ammoniak, Schwe-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 612. — (2) Jahresber. f. 1864, 632. — (3) Jahresber. f. 1872, 698. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1261. — (5) Jahresber. f. 1864, 632.

felhydantoïn abgeschieden werden kann. Im Anschlusse hieran erwähnt Mulder einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_9N_3O_2$, welche Er *β-Guanidopropionsäure* nennt, und die beim Hinzufügen von Ammoniak zur Lösung von 2 Th. *β-Amidopropionsäure* und 0·7 Th. *Cyanamid* entsteht. Sie zersetzt sich erst beim Erhitzen auf 205 bis 210° und ist sehr stabil. Isomer mit derselben sind *Kreatin* und *Alakreatin* (1).

J. Reoch (2) berichtet über die Verschiedenartigkeit der Spaltung des *Murexids*, je nachdem es mit Alkalien oder Säuren gekocht wird. Im ersteren Falle entsteht *Murexan*, im letzter enwesentlich *Alloxantin*. Die Zusammensetzung des Murexans wird ausgedrückt durch die Formel $C_4H_4N_2O_3$. Dasselbe besitzt bedeutende Affinitäten zu Sauerstoff und reducirt in alkalischer Lösung Metalloxyde. In seinem Verhalten reiht sich das Murexan dem *Uramil* an und scheint es ein wahres Amid zu sein.

Amide sonstiger Säuren.

O. Wallach (3) denkt sich mit Hülfe einer einfachen Reaction die Körper von der allgemeinen Formel $RC\langle{}^{NR'}_{NR'_2}$ stets abgeleitet von beliebigen Säureamiden. Aus $R.CONR'_2$ wird durch Wechselzersetzung mit PCl_5, $R.Cl_2C.NR'_2$, beziehungsweise $R.ClC = NR'$ und hieraus bei Einwirkung von Aminen $RC\langle{}^{NR'_1}_{NR'_2}$. Jedem Säureamid entspricht demzufolge durch Ersetzung von O durch $(\overset{II}{NR})$ eine Base. Wallach benennt diese Basenreihe mit dem Klassennamen *Amidine*. Sie entstehen bei der Einwirkung von Aminen auf Sulfoharnstoff, aus Sulfamiden einbasischer Säuren bei Berührung mit Ammoniak. Zur Klarheit werden diese Verhältnisse durch das Studium der Ein-

(1) Jahresber. f. 1878, 742. — (2) Chem. News 32, 171. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1575.

wirkung von PCl_5 auf Säureamide gebracht. Die Amidine regeneriren leicht Säureamide, so wird aus *Aethenyldiphenyldiamin* (1) beim Kochen mit verdünntem Alkohol Acetanilid. Guanidin liefert leicht Harnstoff und Ammoniak, Acediamin (2), Acetamid und Ammoniak. Die Leichtigkeit dieses Zerfallens sucht Wallach durch Annahme einer indermediären Bildung von *Hydroamidinen* zu erklären. Die Existenz dieser Verbindungen glaubt Er aus den Arbeiten von Hobrecker (3) und Hübner (4) erschliefsen zu dürfen. Wallach glaubt, dafs die Bindungsfähigkeit des von Kelbe (5) erhaltenen *Benzenyltoluylenamimids* zu einem Molekül Wasser nicht, wie dieser Forscher annimmt, auf dem Wachsen der Werthigkeit des Stickstoffs beruht, sondern eine Folge der Sprengung der vorhandenen doppelten Bindung dieses Elementatoms ist.

P. J. Meyer (6) bereitet aus Monochloracetylchlorid und absolutem Alkohol *Monochloressigsäuremethyläther*. Der Aether ist eine schwere, bei 129° siedende Flüssigkeit. Beim Einleiten von Ammoniak in den abgekühlten Aether entsteht daraus das Amid. Das *Monochloracetanilid* [$CH_2Cl . CONH(C_6H_5)$] durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf Anilin entstanden, bildet bei 134·5° schmelzende Nadeln, welche sich fettig anfühlen und unzersetzt sublimiren. Das der vorhergehenden Verbindung entsprechende *Monochloracettoluidid* bildet sublimirbare Nadeln und schmilzt bei 161·5°. Durch gelindes längeres fortgesetztes Erwärmen von *Monochloracetanilid* mit mäfsig concentrirtem Ammoniak entsteht *Diglycolamidsäuredianilid*

$$\left(\begin{matrix} CH_2-CONH(C_6H_5) \\ >NH \\ CH_2-CONH(C_6H_5) \end{matrix}\right),$$

welches bei 140·5° schmelzende, zolllange Nadeln bildet. Dessen *Nitrat* schmilzt bei 172° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das *Diglycolamidsäureditoluidid* entsteht in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende Verbindung; es schmilzt bei 149·5° und krystallisirt in fettigen,

(1) Jahresber. f. 1874, 787 und oben S. 671. — (2) Strecker, Jahresber. f. 1857, 342. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1872, 920. — (4) Jahresber. f. 1872, 700; f. 1874, 741. — (5) Dieser Bericht, S. 677. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1152.

langen Nadeln. Nach D e m s e l b e n schmilzt das *Phenylglycocoll* (1) bei 126 bis 127° und liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin den bei 110 bis 111° schmelzenden, nadelförmigen *Diphenyloxäthylenharnstoff*. Nebenbei entstehen kleine Mengen des bei 57 bis 58° schmelzenden *Phenylglycocolläthyläthers* $[CH_2NH(C_6H_5)\text{-}COOC_2H_5]$. — *Phenylglycocollmethyläther*, $[CH_2NH(C_6H_5)\text{-}COOCH_3]$, schmilzt bei 48° und krystallisirt in Nadeln oder Prismen. Beim Erhitzen gleicher Moleküle *Monochloracetamid* und Anilin, bis zum Schmelzen des ersteren, entsteht das bei 133° schmelzende *Phenylglycocollamid* $[CH_2NH(C_6H_5) . CONH_2]$. *Phenylglycocollanilid* $[CH_2NH(C_6H_5) . CONH(C_6H_5)]$ schmilzt bei 110 bis 111°; *Phenylglycocolltolluidid* bei 171 bis 172° und krystallisirt in Nadeln.

J. P o n o m a r e f f (2) erhielt beim Erwärmen der *Persulfocyansäure* mit Ammoniak auf nur 100° einen Körper von der Zusammensetzung $C_3H_5N_5S$, welchen Er *Thiamelin* nennt, und Thiomelanursäure, beides Zwischenglieder jener Säure und des von Ihm früher (3) gewonnenen *Melamins*. Das Thiamelin ist ein weifses, sandartiges Pulver, welches beim Erwärmen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und ein Gemenge von Kaliumcyanat und Kaliumsulfocyanat abspaltet. 145 Theile siedendes Wasser vermögen einen Theil Thiamelin aufzunehmen. Heifse concentrirte Salzsäure zerlegt es in Schwefelwasserstoff, Salmiak und *Cyanursäure*. Salpetersäure oxydirt das Thiamelin zu salpeters. Ammelin. Beim Erhitzen desselben mit Ammoniak entsteht ein Körper von den Eigenschaften des Melamins. Das Thiamelin löst sich in Säuren und Alkalien und liefert mit den Lösungen der schweren Metallsalze Niederschläge.

R. E n g e l (4) beschreibt Quecksilberverbindungen des *Taurins*. Ein sehr beständiges Salz besitzt die Zusammensetzung $\left(\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2SO_3 \end{matrix}\right)_2 Hg + HgO$. Nach mehrmonatlichem Stehen gemischter

(1) Jahresber. f. 1868, 757. — (2) Compt. rend. 99, 1884. — (3) Jahresber. f. 1851, 388. — (4) Bull. soc. chim. [2] 22, 582; Compt. rend. 99, 1898.

Lösungen von Taurin und überschüssigem Cyanamid war neben *Dicyanamid* eine kleine Menge Substanz gebildet worden, deren qualitative Eigenschaften an Kreatin erinnern.

R. W. E. Mac Ivor (1) erhielt bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Acetamid* die von O. Wallach (2) beschriebenen Resultate.

Nach J. A. Roorda Smit (3) gewinnt man leicht eine dem verwendeten essigs. Ammoniak entsprechende Menge *Acetamid*, wenn man den jenseits 200° übergehenden Destillationsantheilen anstatt Ammoniak kohlens. Ammoniak zusetzt.

E. Drechsel (4) berichtet über Oxydationsversuche von *Glycocoll*, *Leucin*, *Tyrosin*. Uebermangans. Ammoniak oxydirt die Lösung von Ammoniakglycocollat zu Kohlensäure,. *Oxalsäure*, *Carbaminsäure*, *Oxaminsäure* und Wasser. Er findet, dafs die Carbaminsäure ein directes Oxydationsproduct ist und zieht den Schlufs, dafs ihre Ammoniakverbindung überall da gebildet wird, wo Kohlensäure und Ammoniak in nascentem Zustande zusammentreffen, demzufolge auch im thierischen Organismus. Da Er in der That im Serum des Hundeblutes carbamins. Ammoniak aufzufinden vermogte, glaubt Er die Bildung des Harnstoffs in Beziehung damit bringen und dessen Auftreten an die Wirkung eines Fermentes knüpfen zu dürfen. Carbamins. Ammonium entsteht auch bei der Oxydation ammoniakalischer Lösungen von ameisens. Natron, Leucin, Tyrosin und Albumin mit übermangans. Ammonium.

G. Angelbis (5) bereitet *Glycocoll* durchReduction einer alkoholischen Lösung des *Cyankohlensäureäthers* mittelst Zink und Salzsäure.

R. Engel (6) studirte das Verhalten des *Glycocolls* beim Kochen mit einer concentrirten Kali- oder Barytlösung und zeigte, dafs die von Horsford dabei beobachtete Rothfärbung nicht eintritt. Das Glycocoll giebt mit Eisenchlorid eine inten-

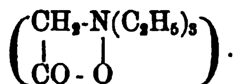
(1) Chem. News **32**, 152. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 304. — (3) Bull. soc. chim. [2] **24**, 540. — (4) J. pr. Chem. [2] **12**, 417. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 809. — (6) Bull. soc. chim. [2] **23**, 485; Compt. rend. **80**, 1168.

sive Rothfärbung, welche beim Hinzufügen von Säuren verschwindet und von Ammoniak regenerirt wird. Beim Versetzen seiner Lösung mit einem Tropfen Phenol und etwas unterchlorigs. Natron entsteht eine schöne Blaufärbung.

K. Kraut (1) beschreibt die Einwirkung von Jodäthyl und absolutem Alkohol auf *Glycocoll*. Das Reactionsproduct wird durch Schütteln mit Chlorsilber zersetzt und in den nadelförmigen, bei 137° schmelzenden chlorwasserstoffs. *Glycocolläthylester* übergeführt. Derselbe Körper kann auch aus den Reactionsproducten von 4 Th. Alkohol, 2 Th. Jodmethyl auf 1 Th. Glycocoll abgeschieden werden.

P. Griefs (2) bereitet *Betaïn*, indem Er *Glycocoll* in überschüssiger concentrirter Kalilauge löst und etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl sowie überschüssigen Methylalkohol zufügt. Die anfangs alkalische Reaction schlägt unter spontaner Erwärmung in eine saure um. Sie ist durch neues Zufügen von Kalihydrat stets alkalisch zu halten. Am besten scheidet man die Base als Perjodid ab und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff. Das Betaïn bildet zerfliefsliche Blättchen, das *Chlorhydrat* luftbeständige Tafeln, von der Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_2$, HCl. Das *Golddoppelsalz* krystallisirt in schwer löslichen Blättchen.

J. W. Brühl (3) hat das von A. W. Hofmann (4) gewonnene *Triäthylglycocoll* in etwas modificirter Weise dargestellt, indem Er das Rohproduct aus Triäthylamin und Chloressigäther durch Kochen mit Barytwasser von salzs. Triäthylamin befreite und das so gewonnene *Triäthylamidoessigsäurechlorid* [CH_2. $N(C_2H_5)_3Cl$. COOH] mit Silberoxyd behandelte. Der neue Körper verbindet sich ebensowohl mit Säuren als auch mit Basen oder Metallsalzen und besitzt nach Brühl die Constitution



. Bei 210° beginnt er zu sieden, aber er destillirt nur zum Theil unverändert, unter Verwandlung des üb-

(1) Ann. Chem. 177, 267. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1406. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 479. — (4) Jahresber. f. 1860, 344.

rigen Theils in Triäthylamin und kohlige Producte. — Das vorhin erwähnte Triäthylamidoessigsäurechlorid kann mit starken Basen, ohne dafs es dabei Zersetzung erleidet, auf eine ziemlich hohe Temperatur erhitzt werden.

P. J. Meyer (1) gewinnt beim Erwärmen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. festem Toluidin, bei 145° schmelzendes *Toluylglycocoll*. Dasselbe zersetzt sich bei 170° und krystallisirt im Vacuum aus Alkohol. Toluidin erzeugt mit Monochloressigsäureäthyläther bei 48 bis 49° schmelzenden *Toluylglycocolläthyläther* [$CH_2NH(C_7H_7) . COOC_2H_5$]. Beim Erwärmen von 1 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Monochloracetamid nur eben bis zur Verflüssigung, entsteht bei 162 bis 163° schmelzendes *Toluylglycocollamid* [$CH_2NH(C_7H_7)CONH_2$]. Dasselbe krystallisirt in Blättchen. In ähnlicher Weise bereitet Er das bei 82 bis 83° schmelzende *Toluylglycocollanilid* sowie das bei 136° schmelzende *Toluylglycocolltoluidid*. Das Letztere entsteht noch beim Zusammenschmelzen von Chloracetylchlorid oder Chloracettoluidid mit überschüssigem Toluidin. Es bildet silberglänzende Blättchen und spaltet beim Kochen mit Barythydrat Toluidin ab. Das Toluylglycocollamid zersetzt sich bei längerem Schmelzen in *Diglycoltoluididsäurediamid* $\begin{matrix} NH_2 . CO . CH_2 \\ NH_2 . CO . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N(C_7H_7)$ oder *Monotoluyloxäthylenbiuret*. Derselbe Körper entsteht auch aus Monochloracetamid und Toluidin neben einer bei 126° schmelzenden Verbindung. Letztere Verbindung krystallisirt in Nadeln, erstere in Blättchen oder dicken Prismen. Auf analoge Weise bildet sich das bei 251° schmelzende *Diglycoltoluididsäureditoluidid* $\left(\begin{matrix} C_7H_7NH . CO . CH_2 \\ C_7H_7NH . CO . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N(C_7H_7)\right)$ oder *Tritoluyloxäthylenbiuret*. Dasselbe krystallisirt in Nadeln. In offenen Gefäfsen verläuft die Reaction bei circa 160 bis 170°, in geschlossenen Röhren erst beim Erhitzen auf 235°.

R. Engel and G. Vilmain (2) fanden das spec. Gew. des *Leucins*, bei der Temperatur von 18°, gleich 1,293.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1158. — (2) Bull. soc. chim. [2] 24, 279.

H. Lindenberg (1) bereitet durch Erhitzen von *α-Chlorpropionsäureäther* mit Methylaminlösung auf 120 bis 130°, *α-Methylamidopropionsäure* [$C_2H_4(CH_3NH)COOH$]. Die Säure krystallisirt in Prismen oder Nadeln, wird beim Erhitzen auf 180° gebräunt und schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in Wasser, nicht in kaltem, absolutem Alkohol oder Aether. Die Lösung der Säure schmeckt süfs und fällt aus salpeters. Silber Silberoxyd. Beim Erhitzen derselben mit Natronkalk entweicht Methylamin. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in Wasser und schmilzt bei 110°. Das *Platindoppelsalz* bildet trikline, rhombische Prismen, welche bei 110° zersetzt werden. Das *Nitrat* krystallisirt wasserfrei in monoklinen, rhombischen Prismen. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. *α-Methylamidopropionsäure-Kupferoxyd* bildet blau gefärbte, rhombische Prismen. Beim längeren Zusammenstehen der concentrirten, wässerigen Lösungen von α-Methylamidopropionsäure und Cyanamid, bei Gegenwart von etwas Ammoniak, entstehen monokline, rhombische Prismen von *Homokreatin* $\left(CO\begin{cases}NH_2\\NH.CO.C_2H_4(NHCH_3)\end{cases}\right)$. Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser und Alkohol schwer, leichter in heifsem Wasser. Beim Erhitzen auf 150 bis 160° bräunen sich die Krystalle. Das *salzs. Homokreatin* krystallisirt in Nadeln, das Platindoppelsalz in Octaëdern. Das salzs. Salz liefert mit Chlorzink ein Doppelsalz. Beim Kochen des Homokreatin mit Barytwasser entweicht Ammoniak.

E. Erlenmeyer und O. Siegel (2) ergehen sich ausführlich über die Bildungsweise der *Amidocaprylsäure* (3). Beim Mischen von mit Ammoniakgas vollständig gesättigtem Oenanthol mit dem gleichen Volum absoluter Blausäure, entsteht ein Oel, welches wesentlich aus Amidocapronitril besteht, da es von Salzsäure in Amidocaproamid übergeführt wird. Als Nebenproduct ist demselben *Imidocaprylonitril* beigemengt. Nachdem Sie die Be-

(1) J. pr. Chem. [2] 12, 244. — (2) Ann. Chem. 177, 111. — (3) Jahresber. f. 1874, 621; ausführlich Ann. Chem. 176, 341.

dingungen festgestellt haben, unter welchen man gröfsere Mengen der einen oder andern dieser Verbindungen gewinnen kann, beschreiben Sie eine Darstellungsmethode des *Amidocaprylnitrils* [C_6H_{13} . CH(NH_2) . CN]. Dieses bildet ein scharf riechendes, bei 5 bis 6° fest werdendes Oel, welches sich mit Säuren zu Salzen vereinigt. Das *salzs. Salz* krystallisirt in Blättchen. Letzteres wird beim Kochen oder Erhitzen auf 140° mit Salzsäure von 1·10 spec. Gew. in Amidocaprylsäure übergeführt. Beim Einleiten von Salzsäure in die wässerige Lösung des Nitrils bis zur Sättigung und gleichzeitigem Kühlen erfolgt die Abscheidung des unveränderten Salzes, bei nur zeitweiligem Kühlen fällt ein Gemenge der Chlorhydrate des Amidonitrils und *Amidocaprylamids*. Letzteres fällt allein aus wenn gar nicht gekühlt wird. Dasselbe krystallisirt in kleinen, flachen Säulen. Es löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Salzsäure. Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Amidocaprylamids entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_8H_{18}N_2O)_2CO_2$. Sie hielten diesen früher für das orthokohlens. Salz, finden aber, dafs er das Amidocaprylamidsalz der *Caprylamidoimidcarbonsäure* ist. Beim Erhitzen mit Kalilauge zerfällt das Salz in kohlens. Kali, Ammoniak und *Amidocaprylsäure*. Das salzs. Amidocaprylamid wird beim Erhitzen mit Salzsäure in salzs. Amidosäure und Salmiak zerlegt. — *Imidocaprylnitril* ($C_{16}H_{29}N_3$) bildet ein bei + (5 bis 6°) erstarrendes Oel. Es löst sich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird es in Ameisensäure, Blausäure und Oenanthol, sowie in Amidocaprylsäure und zweifelhafte Spuren Imidocaprylsäure gespalten. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 105° die vorigen Producte mit Ausnahme der Blausäure. Bei Wasserbadtemperatur entstehen *Imidocaprylsäure* ($C_{16}H_{31}NO_4$) und *Imidocaprylimid* $\left(\begin{matrix} C_6H_{13} . CH . CO \\ NH \\ C_6H_{13} . CH . CO \end{matrix} \!\!>\!\! NH\right)$. Erstere bildet ein weifses, geschmackloses Pulver, welches bei 180° teigig, bei 180 bis 190° braun wird und bei 210 bis 215° unter Zersetzung schmilzt.

40 Proc. Salzsäure verwandelt die Säure bei 180° in Amidocaprylsäure und polymerisirtes Oenanthol. Das Kalksalz der Säure ist ein kryptokrystallinischer Niederschlag. Das Imidocaprylimid bildet bei 79·5° schmelzende Nadeln, welche von heifser, concentrirter Kalilauge in *imidocapryls.* Salz übergeführt werden. Es löst sich nicht in kaltem und nur spurenweise in heifsem Wasser. Das salzs. Salz krystallisirt in Nadeln und wird von siedendem Wasser zersetzt.

H. Klinger (1) berichtet über *Phenyloxaminsäureäthyläther* ($COOC_2H_5 . CONH . C_6H_5$). Derselbe bildet sich durch Erwärmen gleicher Mol. Anilin und Oxalsäureäthyläther und stellt grofse, farblose Tafeln oder Prismen dar vom Schmelzpunkte bei 66°; er löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in heifsem Wasser. Alkalien führen ihn in *Phenyloxaminsäure*, Ammoniak und *Monophenyloxamid* über. Mit Chloracetyl erzeugt er farblose Tafeln oder weifse Prismen des bei 66 bis 67° schmelzenden *Phenylacetyloxaminsäureäthers* ($CON(C_2H_3O)C_6H_5 . COOC_2H_5$). Brom liefert damit einen bei 154 bei 155° schmelzenden Körper $\begin{matrix} CONH . C_6H_4Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, welcher beim Verseifen bei 61 bis 62° schmelzendes *Bromanilin* liefert. — Bei der Einwirkung von PCl_5 auf *Phenyloxaminsäureäther* erhielt Klinger (2) bei 66° schmelzende Nadeln von *Phenyloxamethan*, welches von Ammoniak in *Phenyloxamid* und *Phenyloxaminsäure* übergeführt wird. Erfolgt die Einwirkung des PCl_5 unter 70°, so entstehen nur $POCl_3$ und *Phenylamidodichloressigäther* $\left(\begin{matrix} CCl_2NHC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right)$, über 70° wird jedoch ein Imidchlorid erzeugt. Das Amidchlorid verwandelt sich sowohl bei längerem Erhitzen auf 90°, als auch bei kürzerem Erwärmen auf 120°, sowie bei der Einwirkung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 310. — (2) Daselbst und Dissertation, Göttingen 1875.

von gasförmigem Ammoniak in das *Imidchlorid* $\left(\begin{matrix} CCl{=}N . C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right)$, welches farblose, bei 91° schmelzende Nadeln bildet. Anilin führt sowohl das Amid- als auch das Imidchlorid in bei 234 bis 235° schmelzende, gelbgrüne Blättchen von der Zusammensetzung $C\begin{matrix} \diagup N . C_6H_5 \\ -NH . C_6H_5 \\ \diagdown CO{-}NH . C_6H_5 \end{matrix}$ über. Diese zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in bei 245° schmelzendes Oxanilid und Anilin, von welchen das erstere auch in kleiner Menge bei der Reaction mitgebildet wird. Beim 12stündigen Erhitzen des Amidchlorids auf 90°, bei 2 bis 3stündigem auf 120 bis 130°, entweichen CO_2, CO und Chloräthyl. Man gewinnt aus der rückständigen Flüssigkeit nur Phenyloxaminsäureäther und Oxanilid. — Paratoluyloxamethan $\left(\begin{matrix} CONH . C_6H_4CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right)$, durch Erhitzen von Oxaläther mit Paratoluidin gewonnen, krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 66 bis 67°. Die daraus entstehende *Paratolyloxaminsäure* bildet bei 168 bis 170° schmelzende Nadeln. Phosphorpentachlorid verwandelt das Paratoluyloxamethan in bei 59 bis 60° schmelzende weiße Nadeln von *Paratoluyloxamethanamidchlorid* $\left(\begin{matrix} CCl_2NH . C_6H_4 . CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right)$, welches durch Wasser oder 98procentigen Alkohol in Paratoluyloxaminsäureäther übergeführt wird.

O. Wallach (1) gewinnt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Oxamethan Dichloramidoessigsäureäther* $\left(\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{matrix}\right)$. Derselbe krystallisirt in harten weißen Nadeln, erzeugt in der Nähe von Ammoniak Nebel, regenerirt mit Wasser Oxamethan und entwickelt bei längerem Aufbewahren Chlor, beim Schmelzen Salzsäure unter wesentlicher Bildung von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 299.

Cyankohlensäureäther. Ein Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl{=}NH \end{array}$$

entsteht, wenn die Temperatur bei der Bereitung des Dichloramidoessigsäureäthers etwas zu hoch steigt. Bei der Destillation von Oxamethan mit PCl_5 konnte eine Verbindung von Cyankohlensäureäther und PCl_3, wie Henry (1) angegeben, nicht beobachtet werden, es tritt vielmehr bei der Reaction immer $POCl_3$ und Cl_2 auf. Neben dem *Dichloramidoessigsäureäther* entstehen in Folge der Einwirkung des Wassers schöne, bei 128 bis 130° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung $C_4H_6O_3Cl_4NP$. Diese Verbindung löst sich langsam in kaltem Wasser und in Säuren, leicht in Alkalien und Aether. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt zerfallen die Krystalle in Salzsäure und eine Flüssigkeit, welche sich wie ein Gemenge von $POCl_3$ und Cyankohlensäure verhält. Wasser entzieht denselben nur Salzsäure, Anilin erzeugt damit ein durch Sublimiren krystallisirt zu erhaltendes Product. PCl_5 wirkt auf trockenes *Acetamid* nur unbedeutend. Die Chloroformlösungen beider Körper erhitzen sich beim Mischen zum Sieden, unter Abscheidung von salzs. Acetamid. Erwärmt man das Gemenge beider Körper am Rückflufskühler, so entsteht eine Flüssigkeit, deren Destillat auf *Cyanmethyl*, PCl_3 und $POCl_3$ reagirt. — Bei der Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. *Trichloracetamid* entsteht unter Entwicklung von Salzsäure und kleinen Mengen Chlor *Trichloracetamidchloridchlorphosphoryl* (C_2Cl_6ONP). Frisch dargestellt schmilzt die Substanz bei 70 bis 80° und destillirt fast unzersetzt bei 255 bis 259°. Aufbewahren oder Umkrystallisiren aus wasserfreien Lösungsmitteln verwandeln die Verbindung in eine chlorärmere, bei 150° schmelzende Substanz. Bei der Destillation einer derart veränderten Substanz geht viel Flüssigkeit unter 100° über. Das Destillat

(1) Jahresber. f. 1871, 546.

siedet bei 83 bis 84° und wird von Wallach für *Trichloracetonitril* gehalten. — Beim Zusammenschütteln von PCl_5 mit Benzamid entsteht unter Entwicklung von Salzsäure ein Gemenge von $POCl_3$ und Benzonitril. Eine intermediäre, Chlor und P enthaltende, noch nicht untersuchte Verbindung bildet sich bei kurzem und gelindem Erwärmen jener Körper und sofortigem raschem Abkühlen in schönen Krystallen. Dieselben entwickeln beim Aufbewahren HCl und gehen in $POCl_3$ und Benzonitril über.

O. Wallach und P. West (1) bereiten *Monoäthyloxaminsäureäther* (Aethyloxamethan) durch Behandeln von *Oxaläther* mit *Aethylamin*. Der Körper ist eine ölige, bei 244 bis 246° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, mischbar mit Wasser in jedem Verhältnisse und löslich in Alkohol und Aether. Wässeriges Ammoniak zerlegt den Aether schnell unter Abscheidung von *Monoäthyloxamid*. Biegsame Nadeln. Siedendes Wasser verseift den Monoäthyloxaminsäureäther, Kalkmilch reagirt damit unter lebhafter Wärmeentwicklung. In letzteren Falle bildet sich ein prismatisch krystallisirendes Kalksalz, welches 2 Mol. Wasser enthält. Die daraus gewonnene Säure sublimirt in wolligen Nädelchen und ist identisch mit der von Heintz (2) beschriebenen *Monoäthyloxaminsäure*.

N. Menschutkin (3) gewinnt bei der Einwirkung wässeriger Säuren auf das Zersetzungsproduct von *Succinimid* auf Cyansäureäther *Aethylsuccinursäure* ($C_4H_4O_2 . NH . CN(C_2H_5)O$). Der Körper krystallisirt in bei 167° schmelzenden Nadeln.

J. Guareschi (4) beobachtete, als Er (4) während einer halben Stunde geschmolzenen Harnstoff mit *Asparagin* auf 130° erhitzte und die Schmelze darnach in Wasser löste, die Bildung einer krystallisirten Substanz, welche beim Erhitzen auf 190°

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 760. — (2) Jahresber. f. 1868, 355. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 435 (Corresp.). — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 45; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1199 (Corresp.).

Ammoniak verliert und bei 220 bis 230° schmolz. Aus der Mutterlauge dieses Körpers gewann Er eine zweite Verbindung. Beide Substanzen sind nicht identisch mit den von Grimaux (1) erhaltenen. Wie das Asparagin wirkt die *Asparaginsäure*.

A. J. Taylor (2) erhielt bei der Nitrirung des nach dem Verfahren von Menschutkin (3) bereiteten *Phenylsuccinimids* zwei Mononitroverbindungen, welche sich durch Krystallisiren aus Chloroform von einander trennen lassen. Die eine (Para-) Verbindung bildet derbe, bei 208° schmelzende Nadeln. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in Paradiamidobenzol über. Die andere (Ortho-) Verbindung krystallisirt in bei 156° schmelzenden monoklinen Prismen, welche bei der Reduction in eine neue, in gelben Prismen krystallisirende Basis übergehen. Das *salzs. Salz* derselben krystallisirt in Prismen, das *Sulfat* in schwer löslichen Nadeln. — Beim Erhitzen gleicher Theile Bernsteinsäure und krystallisirtem Toluidin entstehen bei 150° schmelzende Nadeln von *Toluidinsuccinimid* [$C_6H_4CH_3 . N(COC_2H_4 . CO)$] welches von rauchender Salpetersäure in bei 140° schmelzende Nadeln einer Mononitroverbindung übergeführt wird.

J. Habermann (4) beschreibt einige *Salze* der aus Eiweißkörpern gewonnenen *Glutaminsäure* [$C_3H_5(NH_2)=(COOH)_2$]. Das Kalksalz bildet rissige spröde Massen oder feine Nädelchen. Das saure Natriumsalz ist eine breiig erstarrende Krystallmasse. Das neutrale Natriumsalz besteht aus einem Syrup. Das neutrale Ammoniumsalz krystallisirt in wawellitartigen, halbkugeligen, glänzenden Aggregaten und verliert bei 100 bis 115° Ammoniak. Das neutrale Silbersalz ist ein sandartiges Pulver. Das neutrale Baryumsalz enthält 6 Moleküle Wasser, welche bei 125° entweichen und krystallisirt in Nadeln. Bei vierstündigem Erhitzen des neutralen oder sauren Ammoniaksalzes auf 180 bis 190°, beim Erhitzen der Glutaminsäure mit Harnstoff auf 125° ent-

(1) Dieser Bericht S. 716. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1225. — (3) Jahresber. f. 1872, 708. — (4) Ann. Chem. 179, 248.

steht *Glutinimid.* Der Körper bildet lange, glasglänzende Krystalle. Sein nadelförmiges *salzs. Salz* löst sich in Wasser und schwärzt sich beim Erhitzen. *Glutinimidsilber* besteht aus kleinen körnigen, am Lichte roth werdenden Krystallen. *Glutaminsäureäthyläther* bildet glänzende Krystallschuppen. — *Aethylglutaminsäure* $\left(C_3H_5NH_2\langle\begin{smallmatrix}COOH\\ COOC_2H_5\end{smallmatrix}\right)$, analog nach der von Heintz (1) zur Darstellung des zuckers. Aethyls angegebenen Methode bereitet, wird aus dem erhaltenen salzsäurehaltigem Rohproduct durch Silberoxyd und sodann Schwefelwasserstoff frei gemacht und durch Eindampfen des letzten Filtrats gewonnen. Sie ist eine schwache Säure, schmilzt bei 164 bis 165°, löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und wird, nach vorherigem Benetzen, von Wasser leicht aufgenommen. Beim Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 140 bis 150° verwandelt sie sich in Glutinimid. Schmelzende Glutaminsäure entwickelt beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas reichliche Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Um das von Demondesir (2) erwähnte *Amid der Citronensäure* näher zu untersuchen, liefs H. Kämmerer (3) alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in luftdicht verschlossenen Gefäfsen auf Citronensäureäther einwirken, der nach der gewöhnlichen Methode dargestellt war. Nach monatelangem Stehen wurden warzenförmig vereinigte, oberflächlich grün gefärbte Nadeln erhalten, deren Analyse (von Gramp ausgeführt) zu der Formel eines *Triamids der Amidocitronensäure* $C_3H_4(NH_2)(CONH_2)_3$ führte. Die Mutterlaugen färben sich bald intensiv grün und noch intensiver gefärbte Lösungen erhält man durch Erhitzen des Aethers mit wässerigem Ammoniak auf 100 bis 120° (4).

(1) Jahresber. f. 1858, 251. — (2) Jahresber. f. 1851, 515. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 732. — (4) Vgl. Sarandinaki, Jahresber. f. 1872, 524.

Butyramid stellte W. Hemilian (1) mit Vortheil nach folgender Abänderung des Verfahrens von Letts (2) dar. In einer mit Eis gekühlten Retorte übergiefst man 79 Th. fein gepulvertes Rhodankalium allmählich mit einem Gemisch von 49 Th. concentrirter Schwefelsäure und 88 Th. Buttersäure. Nach Beendigung der ungemein heftigen Reaction entfernt man das Eis und kocht bis zum Aufhören der Gasentwicklung (etwa 5 Stunden). Der Rückstand wird fractionirt. Das bei 200 bis 220° übergehende Amid erstarrt meistens schon in der Vorlage. Nach abermaliger Destillation siedet es bei 214 bis 217° und schmilzt bei 114°. Ausbeute 55 Th.

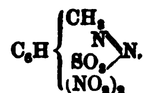
H. A. Kullhem (3) berichtet, dafs das früher von Ihm gewonnene, bei 81° schmelzende *Isononylamid* (4) wahrscheinlich isomer ist mit einem Körper, welchen man durch Erhitzen von isononyls. Aethyläther mit concentrirtem Ammoniak gewinnt. Dieser schmilzt bei 105°.

Nach Behrens und J. Post (5) entsteht bei mehrstündigem Erwärmen von Orthonitrobenzanilid (Schmp. 94°) mit Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbade eine *Orthonitranilinsulfosäure*, deren *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3]_2Ba + H_2O$ in kleinen derben gelben Nadeln von ziemlicher Löslichkeit krystallisirt. Auch die freie Säure krystallisirt in gelben derben Nadeln.

F. A. Pagel (6) beobachtete, dafs sich die salpeters. Lösung der *Nitrodiazoverbindung der Paramidoorthosulfotoluolsäure* (7) schon bei niederer Temperatur zersetzt. Die Verbindung verwandelt sich beim Kochen mit Alkohol, unter Verwendung eines Ueberdrucks von 250 mm, in *Nitrosulfotoluolsäure*. Das Baryumsalz dieser Säure enthält $2^1/_2$ Mol. Wasser. Die daraus ent-

(1) Ann. Chem. 176, 1. — (2) Jahresber. f. 1872, 682. — (3) Ann. Chem. 176, 308. — (4) Jahresber. f. 1874, 851. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1558, Anm. (1). — (6) Ann. Chem. 176, 304. — (7) Jahresber. f. 1874, 688.

stehende *Amidosulfotoluolsäure* ist ein graues, schwer lösliches Pulver. — Neben genannter Nitrodiazoverbindung entsteht beim Auflösen der Paramidoorthosulfotoluolsäure in rauchender Salpetersäure noch in sehr kleiner Menge ein äußerst leicht zersetzlicher, in gelben Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung



M. Hayduck (1) findet bei der Bereitung der Orthoamidoparasulfotoluolsäure und Paramidoorthosulfotoluolsäure in den Mutterlaugen eine dritte *Amidosulfotoluolsäure*. Dieselbe bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Das Baryumsalz krystallisirt in Blättchen, das Bleisalz zersetzt sich beim Eindampfen der Lösung. Die Diazoverbindung bildet feine mikroskopische Nadeln, welche beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure *Bromsulfotoluolsäure* liefern. Das Baryumsalz dieser Säure enthält 1 Mol. Wasser. Ihr Chlorür erstarrt allmählich. Das Amid schmilzt noch nicht bei 230°.

F. A. Pagel (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Orthobromtoluidinsulfosäure* ausführlicher veröffentlicht.

J. A. Roorda Smit (4) erhitzt mit kleinen Abweichungen 60 g Nitrobenzol und 170 g schwefligs. Ammon (5) unter Zusatz von 1 l absolutem Alkohol und, um die Reaction alkalisch zu halten, von kohlens. Ammon. Nach 28stündigem Kochen ist alles Nitrobenzol verschwunden und sind an seiner Stelle Krystalle von der Zusammensetzung $C_6H_5NH . SO_3 . NH_4$ getreten. Im Anschluſs hieran erwähnt Smit, daſs beim Erhitzen des *phenylsulfamins. Ammons* mit starker Kalilauge sich Anilin bilde.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 876; Ann. Chem. 177, 57. — (2) Ann. Chem. 176, 291. — (3) Jahresber. f. 1873, 672. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1442; Bull. soc. chim. [2] 24, 541. — (5) Jahresber. f. 1858, 636; f. 1861, 634.

W. Augustin und J. Post (1) suchten die Frage hinsichtlich der Identität der direct aus den Amidophenolen und der aus den entsprechenden Nitrophenolsulfosäuren durch Reduction dargestellten *Amidophenolsulfosäuren* (2) durch weitere Versuche zu lösen. Wir werden über dieselben berichten, sobald sie zum Abschlufs gekommen sind.

R. Benedikt (3) gewinnt durch Behandeln der alkoholischen Lösung der bei 173° schmelzenden *Metamidobenzoësäure* mit Jod und Quecksilberoxyd zwei Säuren, die sich aus der alkoholisch gemachten Benzollösung des Rohproducts durch Fällung mittelst Bleizuckerlösung von einander trennen lassen. Die eine derselben, *Dijodamidobenzoësäure*, krystallisirt aus der Mutterlauge abgeschieden in langen Nadeln, welche sich nicht in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol und Aether lösen. Das Kalisalz krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Die zweite, *Dijodazobenzoësäure* $[(C_6H_3J)_2N_2(COOH)_2]$, ist ein rother amorpher Körper, welcher sich in Alkalien mit rothbrauner, in Salzsäure mit blauer Farbe löst. Die alkalische Lösung derselben wird auf Zusatz von Natriumamalgam schnell weingelb, indefs darnach bei längerer Berührung mit der Luft wieder braunroth. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen dunkeln, jodfreien Niederschlag.

Ch. A. Bell (4) studirte die Einwirkung von Reductionsmitteln auf das α- und *β-Nitranilid der Salicylsäure* (5). Zur Reindarstellung des *α-Salicylsäurenitranilids* lassen sich die sauren Eigenschaften dieses Körpers benutzen. Durch Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure, besser mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung entstehen bei 143° schmelzende Krystalle der Base $C_6H_4(NH_2) . NH . C_7H_5O_2$ (*α-Salicyl-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1557. — (2) Post und Brackebusch, Jahresber. f. 1874, 707. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 884. — (4) Chem. News 31, 244. — (5) Wanstrat, Jahresber. f. 1873, 700 u. 701.

paraphenylendiamin). Dieselben lösen sich in verdünnten Lösungen der Alkalien und in Ammoniak, aber auch in Säuren. — Aus dem bei 146° schmelzenden *Paranitranilin* bereitet Bell nach der Methode von Wanstrat (siehe oben) das *Paranitranilid* (β-Nitranilid) *der Salicylsäure*. Dasselbe bildet braune, tafelartige Krystalle, welche bei 229 bis 230° schmelzen. Durch Behandeln der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung des *Salicylsäureparanitranilids* mit Schwefelwasserstoff, viel leichter durch Reduction desselben mittelst Zinn und Salzsäure, erfolgt die Bildung von *β-Salicylparaphenylendiamin*. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, bei 158° schmelzenden Nadeln.

P. Spica (1) findet *Paratoluylsäureamid*, als Zwischenproduct der Reaction bei der Darstellung des *p-Tolunitrils* aus Paratoluylsäure und Kaliumrhodanat. Dasselbe löst sich nicht in Ammoniak und krystallisirt in bei 135 bis 136° schmelzenden Prismen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird es in bei 176° schmelzende Paratoluylsäure übergeführt.

E. Paternò und M. Fileti (2) hatten früher durch Reduction der bei 156 bis 157° schmelzenden *Nitrocuminsäure* (3) zwei isomere *Amidocuminsäuren* gewonnen. Neue Versuche führen Sie zu dem nämlichen Resultat. Die eine Amidosäure schmilzt bei 104·4°, die andere bei 129°. Nach Monatsfrist verlieren die Krystalle der ersteren Säure ihre Durchsichtigkeit und gehen in die bei 129° schmelzende Säure über.

Paternò und Fileti (4) gewinnen durch Verseifen von unreinem *Cymolnitril* mit alkoholischem Kali weiße Nadeln des Amids der *Carbocymolsäure* $\left(C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\CONH_2\end{cases}\right)$. Dasselbe schmilzt bei 138 bis 139° und löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 392. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 388. — (3) Jahresber. f. 1874, 655. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 30; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 442 (Corresp.).

G. Liebermann und O. Fischer (1) studirten die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf *Chrysophansäure* in höherer Temperatur. Bei 200° entsteht unter geringer Verkohlung wesentlich *Chrysophansäureamid*, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine gelbe Blättchen bildet. Beim Kochen desselben mit Alkalien, Barytwasser oder verdünnten Säuren wird unter Abspaltung von Ammoniak Chrysophansäure regenerirt. Bei 150° finden sich in den Röhren Krystallnadeln ausgeschieden, welche sich als die sehr unbeständige Ammoniakverbindung des *Chrysophansäureimids* ausweisen. Dieser Körper ist aufserordentlich leicht veränderlich und bildet Amid. Durch Behandeln seiner Ammoniakverbindung mit Essigsäureanhydrid entsteht indessen die sehr stabile Acetverbindung. Diese ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich und wird selbst von Chloroform nur wenig gelöst. Sie bildet hübsche Nadeln, von intensivstem, violettem Metallglanz, wird nicht von Natronlauge, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Das *Chrysophansäureimidammoniak* löst sich in siedendem Isobuttersäureanhydrid.

Organische Phosphorverbindungen.

A. Michaelis (2) gewinnt das Diazobenzol der Phosphorreihe, das *Diphosphobenzol* ($C_6H_5P_2 . OH$), durch Hinzufügen von Wasser, besser von Alkohol zu der dicken gelben Flüssigkeit, welche beim Durchleiten von getrocknetem, selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Phosphenylchlorid entsteht. Der Körper ist ein schönes gelbes Pulver, welches sich nicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff löst. Das Diphosphobenzol entzündet sich beim Erhitzen an der Luft. Salpetersäure oxydirt dasselbe beim Erwärmen zunächst zu einer intensiv gelben Flüssigkeit, welche allmählich farblos wird und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1105. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 499.

dann Phosphorsäure sowie Phosphenylsäure enthält. Bei der Destillation der Flüssigkeit, aus welcher das Diphosphobenzol noch nicht abgeschieden ist, entweicht Phosphenylchlorid und restirt ein schön rother Körper.

E. Benzinger und A. Michaelis (1) haben das Studium der *Phosphenylsäure* (2) fortgesetzt. Durch Erhitzen von 1 Mol. Brom mit 1 Mol. Phosphenylsäure bei Gegenwart von Wasser auf 100° im Rohr erhält man neben einer geringen Menge Oel und unveränderter Phosphenylsäure bei 89° schmelzendes *Paradibrombenzol*, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Phosphenylsäure beim Erhitzen im Rohr auf 100° in *Nitrophosphenylsäure* $\left(C_6H_4\langle{NO_2 \atop PO(OH)_2}\right)$. Dieselbe krystallisirt aus Aether in weifsen, concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen, zerfliefst an feuchter Luft, schmilzt bei 132° und erstarrt bei 105°. Sie explodirt beim Erhitzen über 200°. Zu ihrer Reindarstellung wird zweckmäfsig das *Baryumsalz* verwendet ($C_6H_4NO_2POO_2Ba + 2H_2O$), von welchem 100 Th. Wasser bei 22° 0,844 Th., bei 100° 0,646 Th. lösen. Ein anderes saures Baryumsalz $(C_6H_5NO_2PO_3)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt in weifsen, viel leichter als das vorige Salz löslichen Blättchen, aufserdem wurde noch ein mit $^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirendes Calciumsalz und ein wasserfreies Silber- sowie ein Bleisalz dargestellt. Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitrophosphenylsäure zu *Amidophosphenylsäure* $\left(C_6H_4\langle{NH_2 \atop PO(OH)_2}\right)$ reducirt, welche haarfeine, in heifsem Wasser lösliche Krystallnadeln bildet. — *Phosphenylsäureäthyläther* und *Phosphenylsäuremethyläther*. Dieselben werden durch Reaction von Alkoholjodür gegen phosphenylsaures Silber und Ausziehen des Rohproductes mittelst Aether erhalten. Sie sind Flüssigkeiten vom Siedepunkte 267° (Aethyläther) und 247° (Methyläther).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 550 u. 1310. — (2) Jahresber. f. 1874, 856; ausführlich Inauguraldissertation, Mathias, Zürich 1875.

G. Jacobsen (1) erhielt durch Eintragen von 1 Mol. Phenol in die entsprechende Menge $POCl_3$ und Erhitzen, Destilliren und Fractioniren *Monophenylphosphorsäurechlorid* ($PO(OC_6H_5)Cl_2$). Der Körper siedet bei 241 bis 243° und zerfällt bei Zutritt von Feuchtigkeit in *Monophenylphosphorsäure* ($PO(OC_6H_5)(OH)_2$). Letztere bildet zerfliefsliche, bei 97 bis 98° schmelzende derbe Nadeln. Sie spaltet sich beim Eindampfen ihrer Lösung partiell in Phenol und Phosphorsäure. Bei der Destillation zerfällt sie in Phenol und Metaphosphorsäure. Ihr Baryumsalz krystallisirt in durchsichtigen Säulen und löst sich leicht in Wasser. Bei der Einwirkung von mehreren Molekülen Phenol auf ein Mol. $POCl_3$ entsteht *Diphenylphosphorsäurechlorid* ($PO(OC_6H_5)_2Cl$), welches unter 272 mm Druck bei 314 bis 316° siedet und gegenüber Alkalien ziemlich beständig ist. Die daraus entstehende *Diphenylphosphorsäure* bildet ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Oel. Ihr Natriumsalz krystallisirt in klaren Nadeln. Neben dem Diphenylphosphorsäurechlorid entsteht bei der erwähnten Reaction *Phosphorsäurephenyläther* ($PO(OC_6H_5)_3$) in bei 45° schmelzenden feinen Nadeln. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und siedet bei sehr hoher Temperatur.

A. Michaelis und H. Lange (2) erhielten beim fortgesetzten Durchleiten gemischter Dämpfe von Phosphorchlorür und Toluol durch glühende Röhren neben Salzsäure, Stilben und Dibenzyl ein flüssiges Product, das durch Kochen mit viel Wasser und Einleiten von Chlor in das gewonnene Filtrat glänzende Blättchen von *Trichlortolylphosphinsäure* ($C_7H_4Cl_3PO(OH)_2$) ergab. Dieselbe ist nicht unzersetzt destillirbar, schmilzt bei 190,5° und löst sich schwer in heifsem Wasser. Das Silbersalz ist ein beständiges, weifses, in Ammoniak lösliches Pulver.

A. Michaelis und F. Gräff (3) gewinnen beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphorchlorür auf 180° b

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1519. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 187 502 u. 1313. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 922 u. 1304.

216 bis 220° siedendes Phosphenylchlorid. Beim Vermischen der klaren Benzollösungen von Quecksilberdiphenyl und Phosphenylchlorid erfolgt die Abscheidung von *Quecksilbermonophenylchlorid.* Erhitzt man 1 Mol. Phosphenylchlorid mit 2 Mol. Quecksilberdiphenyl und Benzol auf 160°, so erhält man *Diphenylphosphinsäure* ($P(C_6H_5)_2O_2H$). Dieselbe löst sich in kochender Salzsäure und krystallisirt aus kochender Salpetersäure in langen Nadeln. Sie löst sich nicht in Wasser, etwas in kaltem Alkohol und schmilzt bei 174°. Das Silbersalz bildet seideglänzende weiße Nadeln. Die Darstellung der Säure erfolgt übrigens am besten in folgender Weise : Quecksilberdiphenyl (1 Th.) wird mit Phosphenylchlorid (4 Th.) einige Stunden auf 200° erhitzt und die Masse mit Benzol ausgezogen. Der Auszug wird destillirt, bis das Thermometer 240° anzeigt und sodann der Rückstand anfangs mit heißem Wasser und schließlich mit Salpetersäure behandelt, wodurch eine krystallinische Substanz entsteht, welche durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure reine Diphenylphosphinsäure giebt.

A. Michaelis und J. Ananoff (1) haben durch Eintropfenlassen in mit Eis gekühltes Zinkäthyl von verdünntem Phosphenylchlorid *Diäthylphenylphosphin* gewonnen. Dasselbe hat die Formel $PC_6H_5(C_2H_5)_2$, siedet bei 221·9° und besitzt einen durchdringenden Geruch. Spec. Gew. bei 13° 0·9571. Es verpufft beim Erwärmen im Sauerstoffgas unter Kohleabscheidung, ist an der Luft indessen ziemlich beständig. Chlor und Schwefel entzünden die Base bei gewöhnlicher Temperatur. Verdünntes Chlor führt dieselbe in das normale Chlorid über. Das Diäthylphenylphosphin vereinigt sich direct mit 2 Mol. trockener Salzsäure zu einer Flüssigkeit, welche beim Stehen über Kalk fortdauernd Salzsäure verliert. Als Zwischenglied wird ein fester krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $P.C_6H_5(C_2H_5)_2HCl$ gebildet. Bei der Destillation zerfällt das Dichlorhydrat in Salzsäure und Diäthylphenylphosphin. Diese

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 493.

Componenten vereinigen sich im Kühler zu einem festen Monochlorhydrat. Letzteres zerfliefst an der Luft und giebt mit kaltem Wasser eine opalisirende Flüssigkeit, mit warmem eine Lösung. Beim Hinzuleiten von mit Luft verdünntem Chlor zu Diäthylphenylphosphin entsteht *Diäthylphenylphosphinchlorid* ($PC_6H_5(C_2H_5)_2Cl_2$). Dasselbe ist eine ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung vollkommen erstarrt. Als intermediäre Verbindung tritt ein harzartiger zäher Körper von der Zusammensetzung $P.C_6H_5(C_2H_5)_2Cl$ auf, welcher sich nicht klar in Wasser löst. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung des Chlorids auf dem Wasserbade, Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Silberoxyd, Filtriren, Concentriren und Destilliren entsteht *Diäthylphenylphosphinoxyd* ($PC_6H_5(C_2H_5)_2O$). Dasselbe schmilzt bei 55 bis 56°, destillirt über 360° und zerfliefst an der Luft. Durch directes Lösen von Schwefel in Diäthylphenylphosphin entsteht das über 360° unzersetzt siedende *Diäthylphenylphosphinsulfid* ($PC_6H_5(C_2H_5)_2S$) in Form einer unangenehm riechenden, schlecht erstarrenden Masse. Diäthylphenylphosphin vermag sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, mit Jodäthyl zu *Triäthylphenylphosphoniumjodid* ($PC_6H_5(C_2H_5)_3J$) zu vereinigen. Dieser Körper krystallisirt in Nadeln, welche bei 115° schmelzen und bei 113° erstarren. Er wird nicht von Kalilauge zersetzt und ist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd liefert er eine weifse krystallinische Masse von *Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd*. Dieses ist äufserst hygroskopisch und zieht mit Begierde Kohlensäure an. — *Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid* schmilzt bei 95° und wird analog der vorhergehenden Verbindung leicht in *Methyldiäthylphenylphosphoniumoxydhydrat* übergeführt. Das Platindoppelsalz dieser Base bildet orangegelbe feine Nadeln und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. *Dimethylphenylphosphin* ist eine farblose, bei 192° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser löst und bei 11° das specifische Gewicht 0·9768 besitzt. Sie oxydirt sich schnell an der Luft zu nadelförmigen *Dimethylphenylphosphinoxyd* und bildet mit Salzsäure ein festes *Monochlor-*, sowie ein flüssiges *Dichlorhydrat*. —

Aufserdem sind dargestellt *Aethyldimethylphenylphosphoniumjodid*, *Aethyldimethylphenylphosphoniumhydroxyd*, *Trimethylphenylphosphoniumjodid* und *Trimethylphenylphosphoniumhydroxyd*.

W. Lossen und Th. Sachs (1) berichten über eine angefangene Untersuchung, welche bezweckt Triäthylmethylphosphoniumverbindungen aus *Triäthylphosphin* und Jodmethyl einerseits und aus *Diäthylmethylphosphin* und Jodäthyl andererseits zum Vergleich darzustellen. Sie bereiten das Jodür und Chlorplatinat (2). Das Pikrat krystallisirt in gelben Prismen. Das Sulfat krystallisirt gut. Das saure chroms. Salz bildet grofse scharlachrothe Oktaëder. Das Oxalat, Bioxalat, Bitartrat krystallisiren schlecht oder bilden Syrupe. — *Triäthylmethylphosphoniumoxydhydrat* wird von Chromsäure weder bei Berührung, noch beim Eindampfen der Lösungen oxydirt. Beim Erhitzen des geschmolzenen sauren Chromats erfolgt indessen zuweilen mit Entflammung begleitete Zersetzung.

A. Michaelis und F. Kammerer (3) finden, dafs das *Phosphenyltetrachlorid* (4) beim Erhitzen schmilzt und unter theilweisem Zerfallen in Phosphenylchlorid und Chlor sublimirt. Erhitzt man im Rohr, so zeigt es bei 100° keine Veränderung. Bei 140° schmilzt es, bei 180° zerfällt es in bei 78° siedendes PCl_3 und in *Monochlorbenzol*, sowie in einige höher siedende Substanzen. — Bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol entwickelt sich Salzsäure und es entstehen neben Monochlorbenzol dünne weifse Nadeln des bei 63·5° schmelzenden *Phosphenylsäurephenyläthers* ($C_6H_5PO_3(C_6H_5)_2$). Der Aether löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol; von wässeriger wird er kaum, dagegen von heifser alkoholischer Natronlauge leicht in Phenol und Phosphenylsäure gespalten. Derselbe entsteht auch neben dem Chlorid $C_6H_5PO{Cl \atop O\,.\,C_6H_5}$ bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol. Dieses Chlorid wird durch siedendes Wasser in *Phenolphosphenylsäure*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 48. — (2) Jahresber. f. 1857, 377. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1306. — (4) Jahresber. f. 1873, 826.

($C_6H_5PO(OH)O . C_6H_5$) übergeführt und läfst sich in dieser Form von dem Aether trennen. Die Säure bildet lange, haarfeine, bei 57° schmelzende Nadeln, sie löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien. Ihr Ammoniaksalz bildet farblose, das Silbersalz seideglänzende Nadeln.

Nach O. Wallach und Th. Heymer (1) erhält man durch Zutropfenlassen eines Gemenges gleicher Theile Phenol und Anilin auf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen halbfesten Productes mit Wasser und Natronlauge, bei 127 bis 128° schmelzende sechsseitige Tafeln von *Phosphanilsäurediphenyläther* ($PO . NHC_6H_5(OC_6H_5)_2$). Der Körper reagirt neutral und zerfällt bei der Destillation in Anilin und Phenol. Er löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Phosphoroxychlorid erzeugt mit Anilin und krystallisirtem Phenol ein in verdünnter Natronlauge lösliches Product. Aus dieser Lösung läfst sich mit Aether Anilin ausschütteln, Salzsäure erzeugt darin die Fällung eines bei ca. 160° schmelzenden Körpers von der Zusammensetzung $PO\begin{cases} O . C_6H_5 \\ O . C_6H_5 \\ OH . NH_2C_6H_5 \end{cases}$ (*diphenylphosphorsaures Anilin*). Derselbe reagirt sauer und löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser.

A. Steiner (2) erhielt bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf *Perchlorameisensäureäther* sowie auf *Trichloracetylchlorid* die schon von Cloëz (3) gewonnene Verbindung $C_2Cl_3O . PH_2$. — Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff in Monochloracetylchlorid entsteht unter Entwicklung von Salzsäure *Chloracetylphosphid* ($CH_2ClCOPH_2$). Der Körper ist ein weifses, ins Gelbliche spielendes Pulver, welches in feuchtem Zustand langsam in Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt. Seine alkoholische Lösung zersetzt sich beim Eindampfen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1235. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1178. — (3) Ann. chim. phys. [3] 17, 309.

A. Michaelis (1) bereitete durch Erhitzen eines Ueberschusses von bei 132° siedendem Arsenchlorid mit *Quecksilberdiphenyl* auf 170°, *Phenylarsenchlorid* ($AsCl_2C_6H_5$). Dasselbe ist eine sehr schwere, bei 249° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser schwer, leichter mit Salpetersäure und Alkalien umsetzt. Mit Chlor liefert die Verbindung ein Additionsproduct, welches von Wasser energisch zersetzt wird. — Neben dem Phenylarsenchlorid entsteht noch ein weifser fester Körper, wahrscheinlich *Diphenylarsenchlorid.*

Alkaloïde.

A. Hilger (2) macht darauf aufmerksam, dafs vor H. R. Bauer (3) schon Jörgensen (4) und Er (5) *Superjodide der Alkaloïde* dargestellt und beschrieben haben.

G. Boireaux und E. Léger (6) haben für eine Reihe von *Alkaloïden Darstellungsmethoden* beschrieben, bei denen kein Alkohol, sondern verschiedene Steinkohlenöle angewandt werden. Letztere waren 1) jene von 50 bis 100°, 2) jene von 80 bis 100° Siedepunkt, 3) die letzteren mit etwa 5 Proc. Phenol vermischt. Bei Atropin, Santonin, Veratrin und Delphinin, Strychnin und Brucin, Chinin, Cinchonin, Narcotin, Codeïn und Aconitin werden die betreffenden Pflanzenbestandtheile mit Wasser extrahirt, das in einigen Fällen alkalisch, in anderen sauer ist, und ein freies Alkaloïd enthaltender Syrup bereitet, aus welchem Benzol dasselbe aufnimmt. Durch Schütteln mit verdünnter Säure, Fällen mit Alkali, abermaliges Aufnehmen in Benzol und endliches Umkrystallisiren aus diesem werden die Alkaloïde rein erhalten. Cantharidin und Cumarin werden durch directe Ex-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1316. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 509. — (3) Jahresber. f. 1874, 860. — (4) Jahresber. f. 1869, 714. — (5) Die 1869 erschienene Abhandlung ist im Jahresbericht nicht enthalten. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 5, 642, 661; Monit. scientif. [3] 5, 300.

traction mit Benzol erhalten. Durch Anwendung der verschiedenen Kohlenöle können gleichzeitig vorkommende Alkaloïde getrennt werden. Die Details siehe in der Originalabhandlung.

Selmi (1) empfiehlt zur *Unterscheidung* von *Alkaloïden* und *Aminen* die Reagentien Platinkaliumjodid, Goldkaliumjodid, Goldbromür, Natriumgoldhyposulfit, Goldsulfat, Bleitetrachlorid, Mangandisulfat (2) und beschreibt die einzelnen Reactionen. Zur *Nachweisung* des *Morphins* in *gerichtlichen* Fällen, wo es schwer von organischen Verunreinigungen getrennt werden kann, empfiehlt Er (3) Jod in Jodwasserstoff, dann Bleitetracetat. Selmi (4) hat im menschlichen Gehirne eine in Wasser lösliche Base gefunden, die in frisch bereiteter wässeriger Lösung deutlich alkalisch reagirt, aber nach 8tägigem Stehen durch das Wasser zersetzt wird. Ihre Salzlösungen geben mit den meisten Alkaloïdreagentien Niederschläge, insbesondere mit Jod- Jodwasserstoffsäure mikroskopische, zu Kreuzen vereinigte braune Blättchen. Dasselbe Alkaloïd, doch gleichfalls in geringer Menge, fand Er in den grünen Köpfen des *Feldmohns*, in denen *Morphin nicht* gefunden wurde. Durch eine etwas modificirte Darstellungsmethode bekam Er aus dem Gehirn einen Körper, der sich nur durch einige Reactionen von dem erstbeschriebenen unterschied und möglicherweise dieser in verunreinigtem Zustande ist.

A. B. Prescott (5) hat die *Löslichkeit* von *Morphin* und *Cinchonin* in mit *Wasser gesättigten siedenden Lösungsmitteln* untersucht und fand, dafs 1 Th. Alkaloïd gelöst werde in :

Morphium :	Aether	Choroform	Amylalkohol	Benzol
krystallisirt	6148 Th.	4379 Th.	91 Th.	8930 Th.
amorph	2112 „	1977 „	— „	— „
nascirend	1062 „	861 „	91 „	1997 „
Cinchonin :				
krystallisirt	719 „	828 „	— „	— „
amorph	568 „	— „	40 „	531 „
nascirend	526 „	178 „	22 „	876 „

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 255. — (2) Dal solfato di biossido di manganese. — (3) Gazz. chim. ital. 1875, 396. — (4) Ebendas. 898. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 6, 404.

Nach J. B. Barnes (1) lassen sich die Lösungen von *Aconitin*, *Atropin*, *Morphin*, *Veratrin*, *Chinin* und *Cinchonin* in *Eisessig*, mit *Mandel-* und *Terpentinöl* vollkommen *klar mischen*, die Lösungen halten sich in offenen Gefäſsen mehrere Tage unverändert, bleiben klar, wenn sie mit Chloroform oder Campher versetzt werden und lassen sich in beliebigen Concentrationsverhältnissen darstellen.

Wright (2) vertheidigt S. E. Phillips gegenüber (3) Seine Anschauungen über die *Polymeren* des *Morphins* und *Codeïns*.

G. H. Beckett und C. R. Wright (4) haben weitere Untersuchungen über die Einwirkungen von *organischen Säuren* und *Säureanhydriden* auf *Alkaloïde* veröffentlicht (5). — *Codeïn* mit dem zweifachen Gewicht Buttersäure 5 bis 6 Stunden gekocht geht in *Dibutyrilcodeïn* $C_{36}H_{40}(C_4H_7O)_2N_2O_6$ über, das durch Eindampfen von überschüssiger Säure befreit, in Wasser gelöst, mit Sodalösung gefällt, in verdünnter Salzsäure gelöst, wieder mit Soda niedergeschlagen endlich in Aether aufgenommen wird, der es beim Verdunsten als amorphe Masse hinterläſst, die auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Das *Dibutyrilcodeïnchlorhydrat* $C_{36}H_{40}(C_4H_7O)_2N_2O_6, 2\,HCl + 6\,H_2O$ krystallisirt gut, verliert bei 100° das Krystallwasser und lieferte ein *Platinsalz* der Formel $C_{36}H_{40}(C_4H_7O)_2N_2O_6, 2\,HCl, PtCl_4$. — Codeïn und Buttersäureanhydrid zusammengebracht lieferten gleichfalls *Dibutyrilcodeïn*. — *Morphin* mit Buttersäure wie oben beschrieben behandelt gab *α-Dibutyrilmorphin*, $C_{34}H_{36}(C_4H_7O)_2N_2O_6$, eine in Aether lösliche krystallisirbare Base, die rein mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Ihr *Hydrochlorid* ist leichter löslich und krystallisirbar, wie das der entsprechenden Acetylbase. Die ätherische Mutterlauge des α-Dibutyrilmorphins enthält eine amorphe Base, die mit Eisenchlorid blau gefärbt wird und ihrer Zusammensetzung nach ein *β-Di-*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 201. — (2) Chem. News **31**, 71. — (3) Chem. News **31**, 47. — (4) Chem. Soc. J. [2] **13**, 15; Monit. scientif. [3] **5**, 139, 308, 334, 1040. — (5) Siehe Jahresber. f. 1874, 862.

butyrilmorphin ist. — Morphin und Buttersäureanhydrid liefern die *Tetrabutyrilbase*, die mit verdünntem Alkohol gekocht ähnlich wie das Tetracetylmorphin, nur viel schwieriger in Dibutyrilmorphin und Buttersäure zersetzt wird. Sie ist amorph, ebenso ihre *Hydrochlorverbindung*, $C_{34}H_{34}(C_4H_7O)_4N_2O_6 . 2\,HCl$, die mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. *Acetylbutyrilmorphin* $C_{34}H_{36}(C_2H_3O)(C_4H_7O)N_2O_6$ entsteht, wenn ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure, in dem letztere überwiegt, auf Morphin einwirkt. Das *Hydrochlorid* krystallisirt und zersetzt sich sehr leicht mit Wasser gekocht in Diacetyl- und Dibutyrilmorphinsalze. Die Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Codeïn liefert *Dibenzoylcodeïn* $C_{36}H_{40}(C_7H_5O)_2N_2O_6$, das aus Aether wasserfrei krystallisirt. Es ist in kaltem wie heifsem Wasser sehr schwer löslich, verändert sich mit Wasser gekocht nicht. Sein *Hydrochlorid* ist in viel warmem Wasser klar löslich, beim Abkühlen wird die Flüssigkeit opalisirend wie Stärkekleister, und war die Lösung concentrirt, so fällt eine amorphe weiche Masse heraus, die aus Alkohol krystallisirt erhalten werden kann und der Formel $C_{36}H_{40}(C_7H_5O)_2N_2O_6 . 2\,HCl + 2\,H_2O$ entspricht. Das *Platinsalz derselben* ist wasserfrei und, sowie auch das des Dibenzoylmorphins, in Alkohol löslicher als in Wasser. — Morphin giebt in derselben Weise behandelt wasserfreies *Tetrabenzoylmorphin* $C_{34}H_{34}(C_7H_5O)_4N_2O_6$, das mit Eisenchlorid keine Färbung giebt, dessen Hydrochlorverbindung amorph, sonst dem Dibenzoylcodeïnsalz sehr ähnlich ist. Die Lösung von Tetrabenzoylmorphin in verdünntem Alkohol gekocht liefert Benzoësäure und amorphes *Dibenzoylmorphin*, das auch durch Einwirkung von Benzoësäure auf Morphin erhalten werden kann, dessen Hydrochlorverbindung krystallisirbar, sehr schwer löslich in Wasser ist und mit Eisenchlorid sich nicht verändert. — *α-Diacetyldibenzoylmorphin*, $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_2(C_7H_5O)_2N_2O_6$, entsteht durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf α-Diacetylmorphin, als krystallinische Base. Sein *Hydrochlorid*, das in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisirt nicht und wird durch concentrirte Salzsäure in Flocken gefällt. — Benzoësäureanhydrid reagirt gegen Tetracetylmorphin eben so wenig, als Essigsäureanhydrid gegen Tetrabenzoylmor-

phin. — In einer zweiten Abhandlung (1) beschreiben Sie Versuche, die in gleicher Weise mit Abkömmlingen des Codeïns und Morphins vorgenommen wurden. — Das *Dicodeïn* erhielten Sie dießmal *krystallisirt*, und zwar wird es schon durch Fällen einer Lösung von wiederholt umkrystallisirtem salzs. Dicodeïn mit Sodalösung in feinen mikroskopischen Nadeln erhalten, die aus Aether nicht größer anschießen. Mit Essigsäureanhydrid giebt dasselbe *Tetracetyldicodeïn* $C_{72}H_{80}(C_2H_3O)_4N_4O_{12}$, das amorph, in Aether leicht löslich, dessen Salzsäureverbindung $C_{72}H_{80}(C_2H_3O)_4N_4O_{12}, 4HCl + 10H_2O$ krystallisirbar, in Wasser löslicher als das Salz des Diacetylcodeïns ist und ein undeutlich krystallinisches *Platindoppelsalz* $C_{72}H_{80}(C_2H_3O)_4N_4O_{12}, 4HCl, 2PtCl_4$ liefert. — *Tetracodeïn* mit Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 120° erhitzt, dann zur Trockne verdampft, lieferte eine in Wasser und verdünnter Salzsäure unlösliche, in Alkohol und alkoholischer Salzsäure lösliche Masse, die aus diesen Lösungen durch Wasser in amorphen Flocken gefällt wurde, die beim Trocknen über Schwefelsäure dunkler wurden. Die Analysen stimmten auf *Octacetyl-Tetracodeïn* $C_{144}H_{160}(C_2H_3O)_8N_8O_{24}$. Die salzs. alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse versetzt und dann mit Wasser gefällt liefert eine basische Platinverbindung, die nach der Platinbestimmung der Formel $C_{144}H_{160}(C_2H_3O)_8N_8O_{24}, 2HCl . PtCl_4$ so ziemlich entsprach. Bei der Umwandlung des Codeïns in Dicodeïn und Tetracodeïn wird die Zahl der Hydroxylgruppen nicht verringert, die polymerisirten Basen vermögen auch neutrale Salze zu liefern, nicht aber deren Acetylderivate. *Tetramorphin* verhielt sich nahezu gleich, nur oxydirte sich das erhaltene Acetylproduct an der Luft sehr leicht. — *Tetracodeïn* mit seinem gleichen Gewicht Aethyljodid und etwas absolutem Alkohol 20 Minuten im verschlossenen Rohr auf 120° erhitzt, läßt nach dem Erkalten amorphe Flocken fallen, die in kochendem Alkohol und heißem Wasser löslich und der Formel

(1) Chem. Soc. J. [2] 12, 812; Monit. scientif. [3] 5, 808.

$C_{144}H_{168}N_8O_{24}$, 8 C_2H_5J entsprechend zusammengesetzt sind. Als aber *Octacetyltetracodeïn* in derselben Weise behandelt wurde, entstand ein in Alkohol ungemein leicht löslicher, durch Wasser wieder fällbarer Körper, der 12·72 Proc. Jod enthielt, während die Formel $C_{144}H_{160}(C_2H_3O)_8N_8O_{24}$. 8 C_2H_5J, 25·55, die entsprechende mit 4 C_2N_5J, 15·15 Proc. erfordern würde. Die Additionsfähigkeit von C_2H_5J wird demnach für die Codeïnabkömmlinge geringer, wenn dieselben in ihre Acetylderivate verwandelt werden. Beckett und Wright haben die Diacetylmorphine nochmals untersucht und berichtigen theilweise die früheren Angaben. Aus dem früher (1) als *β-Derivat* bezeichneten Körper gelang es, indem er in Aether gelöst der Verdunstung überlassen wurde, eine krystallisirbare Verbindung, *γ-Diacetylmorphin*, abzuscheiden, die Mutterlaugen enthielten dann nur mehr die *β*-Verbindung, die wie es scheint Eisenchlorid nur dann bläut, wenn sie zersetzt oder vielleicht mit Monoacetylmorphin verunreinigt ist, da sie wohl gewöhnlich, nicht aber immer färbend wirkte. — Es bilden sich also bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Morphin drei Basen, deren Eigenschaften folgende Tabelle angiebt :

		Eigenschaft		
	Relative Menge	der freien Base	des Hydrochlorids	des Aethyljodids
α-Diacetylmorphin	2 bis 3 Proc.	krystallisirt aus Aether bei der freiwilligen Verdunstung zuweilen wasserfrei, zuweilen mit 2 Mol. Wasser.	verhältnifsmäfsig wenig löslich in kaltem Wasser. Die Krystalle enthalten 6 H_2O.	krystallisirt aus 85 Proc. Alkohol mit 1 Mol. Wasser.
β-Diacetylmorphin	bildet das Hauptproduct.	ganz unkrystallisirbar.	sehr löslich, amorph, ist in wässeriger Lösung viel unbeständiger als seine Isomeren.	krystallisirt nicht aus 85-proc. oder absolutem Alkohol.
γ-Diacetylmorphin	25 Proc.	krystallisirt leicht wasserfrei, wenn frei von β-Verbindung.	sehr löslich in Wasser, krystallisirt schwer.	aus 85-proc. Alkohol krystallisirt es mit 3 Mol. Wasser.

(1) Jahresber. f. 1874, 863.

Beckett und Wright haben eine Reihe von *Aethyljodidverbindungen acetylirter* u. s. w. *Morphine* und *Codeïne* in der Weise dargestellt, daſs die betreffenden Basen mit ihrem zweifachen Gewicht absolutem Alkohol und etwa dem gleichen Gewicht Aethyljodid etwa eine Viertelstunde auf 100° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten erstarrte der Röhreninhalt gewöhnlich zu Krystallen, die aus Alkohol von 80 bis 85 Proc. umkrystallisirt wurden. Das *Diacetylcodeïn-Aethyljodid* $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6 . 2C_2H_5J, H_2O$ verliert bei 100° sein Krystallwasser, indem es sich gleichzeitig etwas zersetzt. Es bildet schneeweiſse Krystalle, schwer löslich in kaltem absolutem und 90procent. Alkohol, leichter löslich in Wasser und heiſsem verdünntem Alkohol. Mit frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser zusammengebracht giebt es in Wasser lösliches *Diacetylcodeïn-Aethylchlorür*, welches über Schwefelsäure in krystallinischen Krusten anschieſst, die bei 100° getrocknet der Formel $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6, 2C_2H_5Cl, H_2O$ entsprechen. Die Platinverbindung zersetzt sich beim Trocknen. — Das *Tetracetylmorphin-Aethyljodid* $C_{34}H_{34}(C_2H_3O)_4N_2O_6, 2C_2H_5J + H_2O$ krystallisirt, ist der vorigen Verbindung ähnlich, doch weit zersetzlicher, ebenso die wie früher beschrieben darstellbare *Chlorverbindung*. — Das *α-Diacetylmorphin-Aethyljodid* und die isomere *γ-Verbindung* krystallisiren, ersteres mit 1, letzteres mit 3 Mol. H_2O, die *β-Verbindung* ist amorph, ebenso *Tetrabutyril-* und *Dibutyrilmorphin-Aethyljodid,* welche letztere bei 100° sich zersetzen. Die *Aethyljodidverbindungen* des *Dibutyril-* und *Dibenzoylcodeïns* und des *Tetrabenzoyl-* und *α-Diacetyl-dibenzoylmorphins* krystallisiren sämmtlich mit 1 Mol. Krystallwasser. Wenn *Diacetylcodeïn* und *Natriumäthylat* einwirken, so tritt die Reaction nicht nach der Gleichung :



$$C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6 + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,NaOC_2H_3O + C_{36}H_{40}(C_2H_5)_2N_2O_6$$

ein, sondern es wird *Codeïn* regenerirt und dieses je nach Umständen mehr oder weniger in *Tetracodeïn* verwandelt. Letzteres kann so *reiner* als auf jede andere Weise *dargestellt werden* und entsteht auch durch Einwirkung von Natriumäthylat auf in Benzol gelöstes Codeïn. Auch *Tetracetylmorphin* wird in Ben-

zol gelöst, durch Natriumäthylat zum grofsen Theil in *Tetramorphin* umgewandelt. Beckett und Wright (1) haben auf *Morphin* und *Codeïn mehrbasische Säuren* einwirken lassen. *Codeïn* mit seinem zweifachen Gewicht *Bernsteinsäure* auf 180° erhitzt verflüssigt sich. Die in Wasser gelöste Reactionsmasse kann durch fractionirtes Fällen mit Natriumcarbonat oder Ammoniak von zuerst herausfallenden färbenden Verunreinigungen befreit werden, worauf bei weiterem vorsichtigem Zusatz des Fällungsmittels weifse Flocken herausfallen, die in siedendem Alkohol gelöst in kleinen Krystallen anschiefsen. Der Körper entsteht nach der Gleichung :



$$C_{36}H_{42}N_2O_6 + 2\,C_2H_4(COOH)_2 = 2\,H_2O + C_{36}H_{40}N_2O_6(COC_2H_4COOH)_2$$

enthält lufttrocken 10 Mol. H_2O, die bei 100°, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur entweichen, ist unlöslich in Aether, Benzol und Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, in Säuren und überschüssigem Alkali. Alkalisalze konnten nicht dargestellt werden. Die Lösung des Körpers in Barytwasser wurde von Kohlensäure vollständig zersetzt, eine ammoniakalische Lösung über Schwefelsäure abgedunstet hinterliefs die ursprüngliche Substanz, war Silberlösung zugesetzt worden, so wurde Metall ausgeschieden. Die Verbindungen mit Säuren sind leicht zu erhalten. Eine Lösung in verdünnter Salzsäure gab über Schwefelsäure abgedunstet Krystalle der Verbindung $C_{44}H_{50}N_2O_{12} . 2\,ClH + 2\,H_2O$, die bei 100° ihr Wasser verlor, mit Platinchlorid einen flockigen Niederschlag lieferte. Dieser Körper ist analog gebildet der Glycolbernsteinsäure von Lourenço (2), die aber viel leichter Metallsalze, dafür aber keine Säurensalze liefert. Ob er bei weiterem Erhitzen ähnlich wie die Glycolbernsteinsäure noch Wasser abgebe und etwa in die Verbindung $C_{36}H_{40}N_2O_2\left\{\begin{matrix}OCOC_2H_4CO\\OCOC_2H_4CO\end{matrix}\right\}O$ übergehe, wurde bei der leichten Zersetzbarkeit des Codeïns nicht unter-

(1) Chem. Soc. J. [2] 13, 689; Monit. scientif. [3] 5, 1040. — (2) Jahresber. f. 1860, 440.

sucht. — *Morphin* in gleicher Weise behandelt lieferte den analogen Körper $C_{34}H_{36}N_2O_6(C_4H_5O_3)_2 + 8H_2O$, der mit etwas mehr färbenden Substanzen verunreinigt war, sich aber in allen Stücken dem Codeïnderivat gleich verhielt. — *Camphersäure* und *Codeïn* geben nach dem Erhitzen eine harte Masse, aus der ein krystallinischer Körper der Formel $C_{36}H_{40}(C_{10}H_{15}O_3)_2N_2O_6$ erhalten werden kann, der aus verdünntem Alkohol mit 8, aus 80procent. mit 6 Mol. H_2O anschiefst, eine wenig in kaltem Wasser lösliche Salzsäureverbindung giebt, die aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann, lufttrocken die Zusammensetzung $C_{36}H_{40}N_2O_6(C_{10}H_{15}O_3)_2 . 2ClH + 2H_2O$ zeigt, und ein amorphes wasserfreies Platinsalz giebt. Die Ausbeute an dem *Camphersäurederivat* ist geringer als an der analogen Bernsteinsäureverbindung. *Morphin* und *Camphersäure* geben eine geringe Ausbeute des Körpers $C_{34}H_{34}N_2O_4\begin{cases}O.CO.C_8H_{14}COOH\\O.CO.C_8H_{14}COOH\end{cases}$. — *Weinsäure* und *Codeïn* lieferten nach dem Erhitzen eine feste Masse, die sich zum gröfsten Theile in Wasser löste. Der Rückstand ist nicht in wässeriger, wohl aber in alkoholischer Salzsäure löslich und wird wieder durch Wasser und Alkalien, in letzterem Falle chlorfrei gefällt. Die Salzsäureverbindung sowie deren Platinsalz enthalten weit weniger Chlor als die Analogie mit den oben beschriebenen Derivaten vermuthen liefse. Sie betrachten das Reactionsproduct als ein *Weinsäure-Tetracodeïnderivat*, das gleich dem Acetyltetracodeïn an säurebindender Kraft verloren hat. — *Oxalsäure* und *Codeïn* schmelzen erhitzt zu einer klaren Flüssigkeit, die reichlich Kohlensäure und Kohlenoxyd in beiläufig gleichen Volumina's, dann saure Dämpfe entwickelte. Ein Oxalsäurederivat konnte nicht isolirt werden, die Reactionsmasse enthielt Dicodeïn und wahrscheinlich auch Tri- und Tetracodeïn. Sie glauben, dafs die Polycodeïne aus ursprünglich gebildeter, sehr leicht zersetzlicher Codeïnoxalsäure entstanden sind, und dafs bei der Darstellung jener mittelst Schwefelsäure und Phosphorsäure gleichfalls analoge, doch nicht isolirbare intermediäre Verbindungen entstehen. — *Oxalsäure* und *Morphin* verhalten sich analog, in der Reactionsmasse

wurde hauptsächlich Trimorphin nachgewiesen, Apomorphin wurde nicht gefunden.

C. F. Schulze (1) hebt hervor, daſs *Narceïn* mit concentrirter oder mäſsig verdünnter *Salzsäure* übergossen anfangs klar gelöst wird, worauf erst plötzlich das Hydrochlorat herauskrystallisirt.

Beckett und Wright (2) haben das *Narceïn* einer Untersuchung unterzogen. Narceïn welches wiederholt aus Alkohol krystallisirt noch immer Chlor enthielt (3); gab nach dem Lösen in überschüssiger heiſser verdünnter (8 bis 10 Proc.) Schwefelsäure ein Sulfat, das nach wiederholtem Umkrystallisiren vollkommen chlorfrei war, was dafür spricht, daſs der hartnäckig anhaftende Chlorgehalt der freien Base doch nur von Salzsäure herrühre. Die Krystalle, mit der 50fachen Menge Wassers übergossen, mit Alkohol und Aether gewaschen, enthielten mehr Schwefel als das neutrale Sulfat fordert und scheinen nach $7 (C_{23}H_{29}NO_9)4 H_2SO_4 + 10 H_2O$ zusammengesetzt zu sein. Dieses Salz aus einer warmen Lösung von gleichen Volumina's Wasser und Schwefelsäure krystallisirt gab Krystalle, deren Zusammensetzung der eines Disulfates sehr nahe kam. Durch wiederholtes Lösen der erstbeschriebenen Verbindung in viel Wasser wurden immer basischere Producte erhalten, die auf 1 Mol. H_2SO_4 3, 4 und 5 Mol. Narceïn enthalten. Die Narceïnsulfate unterscheiden sich aber von den sich ganz ähnlich verhaltenden Chloriden dadurch, daſs sie mit Sodalösung vollständig zersetzt werden und die freie Base vollkommen rein liefern. *Narceïn* mit Zink und Salzsäure behandelt geht in eine *amorphe Base* über, deren Salze auch amorph sind und die nach der Formel $C_{23}H_{29}NO_6$ oder $C_{23}H_{27}NO_6$ zusammengesetzt sein dürfte. — Essigsäureanhydrid scheint auf Narceïn anhydrisirend einzuwirken. In zwei Versuchen, wo bei einem ein deutlicher Geruch von Salpetrigsäure und Entwickelung rother Dämpfe wahrgenom-

(1) Arch. Pharm. [3] **6**, 150. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 699; Monit. scientif. [3] **5**, 1048. — (3) Jahresber. f. 1874, 865; f. 1872, 755.

men wurde, entstanden zwei in Aether lösliche Basen : eine krystallisirte und war nach der Formel $C_{23}H_{25}NO_7$, die andere war amorph und nach $C_{23}H_{27}NO_8$ zusammengesetzt. *Narceïnäthyljodid*, nach der weiter oben für andere Basen angewendeten Methode bereitet, kann durch Eintrocknen des Reactionsproductes und Wiederaufnahme des amorphen Rückstandes mit absolutem Alkohol in körnigen Krystallen erhalten werden, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{23}H_{29}NO_9, C_2H_5J$ zeigen. Ihre Mutterlauge krystallisirte nicht mehr, war aber gleich zusammengesetzt. Der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt wird es endlich in eine blaue der Jodstärke ähnliche Substanz übergeführt. In der 10fachen Menge siedenden Alkohols von 90 Proc. gelöst scheidet es sich beim Erkalten vollkommen unverändert, nur mit 2 Mol. Krystallwasser wieder ab. In alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd behandelt, liefert es eine alkalische Flüssigkeit von $C_{23}H_{29}NO_9 . C_2H_5OH$, die aber schon beim Eindunsten sich theilweise in Narceïn und Alkohol zersetzt. Eine Platinverbindung zeigte einen Platingehalt, der demjenigen des reinen Narceïndoppelsalzes sehr nahe kam. Es scheinen also mit Ausnahme des Narceïnäthyljodids alle Additionsproducte des genannten Alkaloïds sehr leicht in freie Base und die Additionssubstanz zu zerfallen. Aehnliches scheint beim *Narcotin* zu gelten, das dem Narceïn schon darum sehr nahe stehen dürfte, weil aus beiden Körpern *Protocatechuderivate* zu erhalten sind.

O. Hesse (1) hat das *Opianin* von Hinterberger (2) mit von Letzterem dargestellten Materiale untersucht. Er fand, dafs dieses Alkaloïd ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Narcotin. Der Schmelzpunkt wurde so wie bei chemisch reinem *Narcotin* bei 176° gefunden, das optische Verhalten war bei beiden Alkaloïden für $p = 2$, $l = 100$, $t = 22{\cdot}5^0$, $\alpha_D = -207{\cdot}5^0$ (3). Das Opianin verhielt sich gegen concentrirte

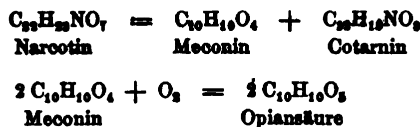
(1) Ann. Chem. 176, 241 u. Separatabdruck. — (2) Jahresber. f. 1851, 479. — (3) S. 185 dieses Berichts ist das optische Verhalten des Narcotins in saurer Lösung irrthümlich statt *positiv* negativ angegeben (*F.*)

Schwefelsäure ganz so wie Hesse es früher (1) für das Narcotin beschrieb, auch das Verhalten gegen verdünnte Säuren war dasselbe. In Folge dessen sieht Hesse das *Opianin für absolut reines Narcotin* an und macht hierbei darauf aufmerksam, dafs die zwei untersuchten Substanzen verschiedenen, aber unter sich gleichen Habitus besafsen, je nachdem sie aus verdünntem oder starkem Alkohol umkrystallisirt worden waren.

G. H. Beckett und C. R. A. Wright (2) haben die *Spaltung* des *Narcotins* einer Untersuchung unterzogen, um die Richtigkeit der verschiedenen von Anderson (3), Matthiessen und Foster (4), Matthiessen und Wright (5), endlich Hesse (6) aufgestellten Zersetzungsgleichungen zu prüfen. *Narcotin* wurde mit Schwefelsäure und Braunstein oxydirt und aus der Reactionsmasse etwa 20 Proc. *Cotarnin* gewonnen. Bezüglich der Darstellungsmethode sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Das Cotarnin schmolz bei 120° und enthielt auch aus Benzol krystallisirt, genau der Formel $C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O$ entsprechend, 1 Mol. H_2O, das nur unter gleichzeitiger Zersetzung entfernt werden konnte. Das Platinsalz $(C_{12}H_{13}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$ konnte indefs nach längerem Stehen über Schwefelsäure wasserfrei erhalten werden. — *Cotarnin* in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit granulirtem Zn versetzt, so dafs die verdünnte Lösung bei der mehrtägigen Einwirkung immer schwach sauer bleibt, geht in *Hydrocotarnin* $C_{12}H_{15}NO_3$ über, das durch Versetzen mit überschüssigem Ammon, Schütteln mit Aether, aus letzterem in oft zolllangen Prismen erhalten werden kann, die auch in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Rein schmilzt es bei 55°, verunreinigt niederer. Hesse fand 50°. Bei 60° verliert es Krystallwasser und erstarrt sodann erst nach einiger Zeit wieder. Mit Schwefelsäure gab es genau die von Hesse beschriebene Färbung. Die Ausbeute betrug 85 Proc. (berechnet 97 Proc.). Die Lösung in verdünnter Salzsäure über Schwefelsäure einge-

(1) Jahresber. f. 1871, 773. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 573. — (3) Jahresber. f. 1852, 537. — (4) Jahesber. f. 1861, 539; f. 1863, 445; f. 1867, 519. — (5) Jahresber. f. 1869, 729. — (6) Jahresber. f. 1871, 772.

dampft gab Krystalle $C_{12}H_{15}NO_3 . HCl + H_2O$. Hesse fand $1^1/_2 H_2O$, was dadurch erklärt wird, daſs nur die fein geriebene Substanz nach einigem Stehen das überschüssige Wasser vollständig verliert. Um *Hydrocotarnin* darzustellen können alle bei der Reinigung des Cotarnins erhaltenen Lösungen verwendet, es kann direct die von den Opiansäurekrystallen abfiltrirte rohe Cotarninlösung hierzu verwendet werden. *Hydrocotarnin* bildet sich aber auch in Mengen von 2 bis 5 Proc. bei der Oxydation des Narcotins, bezüglich des Nachweises derselben wir auf die Originalabhandlung verweisen. Beckett und Wright sehen daher das Hydrocotarnin als ursprüngliches Zersetzungsproduct des Narcotins an, das erst durch weitere Oxydation zum gröſsten Theile in Cotarnin verwandelt wird. Es gelang ihnen auch, aus *Hydrocotarnin* durch Einwirkung von Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, Mangandioxyd und Schwefelsäure *Cotarnin* zu erhalten, welches im ersten Falle von groſser Reinheit war. — *Narcotin* mit Zink und verdünnter Salzsäure behandelt wurde vollständig in Hydrocotarnin von 54·5° Schmelzpunkt und Meconin verwandelt, ohne daſs Opiansäure nachgewiesen werden konnte. — *Narcotin* mit so viel Barytwasser zum Kochen erhitzt, daſs eine klare Lösung entstand, entwickelte Methylamin, und in Lösung wurde Meconin, nicht aber Cotarnin, Hydrocotarnin und Opiansäure nachgewiesen. Als Narcotin mit Wasser in Röhren eingeschlossen auf 140 bis 150° erhitzt wurde, konnte Hydrocotarnin wenn auch in geringer Menge isolirt werden, wenn nur 6 bis 7 Stunden erhitzt worden war, keine Spur aber, wenn das Erhitzen 21 bis 28 Stunden gedauert hatte. In letzterem Falle wurde an Meconin 20 Proc. erhalten, bei kürzerem Erhitzen weniger. Aus diesen Resultaten schlieſsen Beckett und Wright, daſs die älteren Gleichungen :



$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} = \underset{\text{Meconin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Cotarnin}}{C_{12}H_{13}NO_3}$$

$$\underset{\text{Meconin}}{2\,C_{10}H_{10}O_4} + O_2 = \underset{\text{Opiansäure}}{2\,C_{10}H_{10}O_5}$$

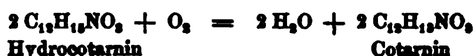
die bisher bekannt gewordenen Erscheinungen nicht einfach

genug erklären können, was aber bei Annahme der von Hesse aufgestellten :



$$C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3$$

Narcotin Opiansäure Hydrocotarnin



$$2\,C_{12}H_{15}NO_3 + O_2 = 2\,H_2O + 2\,C_{12}H_{13}NO_3$$

Hydrocotarnin Cotarnin

in weit höherem Grade stattfindet. Der Umstand, dafs Anderson durch Einwirkung von Salpetersäure auf Narcotin Meconin erhielt, wird mit Obigem dadurch in Uebereinstimmung gebracht, dafs man annimmt, letzteres hätte sich aus Opiansäure gebildet, welche Reaction Matthiessen und Foster übrigens gelang :



$$2\,C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6$$

Opiansäure Meconin Hemipinsäure.

O. Hesse (1) tritt für Seine frühere (2) Behauptung ein, die *javanische Cinchona calisaya* sei nicht mit der ursprünglichen Cinchona calisaya identisch, sondern eine *besondere Species*. Er entgegnet de Vrij (3), dafs dieser den bedeutenden Conchiningehalt der javanischen Calisayarinde nur deshalb als nicht charakteristisch ansehe, weil die von de Vrij angewandten und auch veröffentlichten Methoden der Alkaloïdbestimmung (4) eine Bestimmung des Conchinins gar nicht zulassen, wie Hesse experimentell nachweist. Hesse macht ferner auf einige botanische Unterschiede zwischen der javanischen Cinchona calisaya und anderen Species aufmerksam.

B. H. Paul (5) hat einige im Jahre 1875 aus Ceylon importirte *Chinarinden* auf ihren *Alkaloïdgehalt* untersucht und aus bei 100° getrockneter Substanz erhalten :

(1) Ann. Chem. 176, 319. — (2) Jahresber. f. 1874, 866. — (3) Jahresber. f. 1874, 867. — (4) Jahresber. f. 1864, 728; f. 1869, 940; siehe auch f. 1871, 958 u. 960; f. 1872, 925. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 6, 321.

Cinch. succirubra :	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
krystallisirtes Chininsulfat	1·42	1·69	1·59	1·85	1·62	2·31	2·37
„ Cinchonidinsulfat	3·46	3·46	2·70	4·10	4·97	0·63	0·38
Cinchonin	1·90	1·43	0·95	1·63	2·05	0·16	0·12
	1.	2.					
Cinch. officinalis	6·08	5·03					
	0·98	Spur					
	Spur	0·13.					

J. E. de Vrij (1) bemerkt hierzu, dafs es wichtiger wäre den Alkaloïdgehalt zu bestimmen, als die erhaltbare Menge von Alkaloïdsalzen, und empfiehlt auch, bei *Chinarindenanalysen* die mit Wasser ausziehbare Alkaloïdmenge zu bestimmen.

J. Regnauld (2) hat die *Löslichkeit* des *Chinins* in destillirtem Wasser bei 15° mit 1 : 2024, bei 100° mit 1 : 760 gefunden. In absolutem Alkohol ist die Löslichkeit 1 : 1·133, in Chloroform 1 : 1·926, in Aether 1 : 22·632 (alles bei 15°) gefunden worden. Das *Chinintannat* ist in Wasser zwischen 10 und 20° noch unlöslicher als dem Verhältnifs 1 : 20·000 entspricht. Die Fluorescenz einer stark schwefels. Chininlösung konnte bei convergirendem Licht noch bei 1 : 500·000 deutlich beobachtet werden, welche Reaction Regnauld für empfindlicher hält, als die mit Kaliumquecksilberjodid.

P. Jaillard (3) empfiehlt das Chinin bei *subcutaner Injection* in Form des *sauren* oder noch besser *neutralen sulfoweins. Salzes* anzuwenden, wie sie Schlagdenhauffen (4) darstellte. Ersteres enthält 56·25, letzteres 72·16 Proc. Chinin, beide sind in Wasser sehr leicht löslich.

J. Jobst (5) hat *carbols. Chinin* aus wässeriger und alkoholischer Lösung in zarten nadelförmigen Krystallen erhalten, die bei 130° getrocknet ihrem Chiningehalte nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_6O$ entsprechen. Das Salz ist bei 16° in 400 Th. Wasser, bei 13° in 80 Th. Alkohol (90 Proc.), wenig in Aether

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 381. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 602; J. pharm. chim. [4] **20**, 9. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 909. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **3**, 682. — (5) N. Rep. Pharm. **24**, 193; auch Separatabdruck; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 986.

löslich. *Salicyls. Chinin* kann durch Fällung einer wässerigen Lösung von salzs. Chinin mit salicyls. Ammon und Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtig ausgebildeten Prismen von concentrischer Gruppirung erhalten werden. Es entsteht auch durch gegenseitige Sättigung alkoholischer Lösungen von Chinin und Salicylsäure. Es löst sich bei 16° in 225 Th. Wasser, 120 Th. Aether, bei 13° in 20 Th. Alkohol von 90 Vol.-Proc.

S. Cotton (1) hat eine *Doppelverbindung* von *Chininsulfat* und *Phenol* erhalten, indem Er eine gesättigte alkoholische Lösung des ersteren mit einer alkoholischen Phenollösung oder eine alkoholische Chininphenollösung mit Schwefelsäure versetzte. Nach kurzer Zeit fallen warzige Krystalle heraus, die aus Alkohol umkrystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln anschiefsen, aus Wasser in Sternchen oder Büscheln anwachsen. Sie sind weit weniger in Alkohol, bedeutend mehr aber in Wasser löslich als Chininsulfat, überschüssiges Phenol macht sie in Wasser fast unlöslich. Die Krystalle riechen nicht nach Phenol; es läfst sich in ihnen Schwefelsäure und Chinin mit den gebräuchlichsten Reagentien, Phenol wohl durch Ueberführung in Pikrinsäure, nicht aber durch die Reaction mit Hyperchloriten und Ammoniak, und Brom oder Hypobromiten (2) und Ammoniak nachweisen. Cotton giebt dem Körper die Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_3(C_6H_6O) + 7H_2O$. Das Krystallwasser verliert er bedeutend leichter als Chininsulfat. Er entsteht nicht, wenn wasserfreies Chininsulfat in der bezeichneten Weise behandelt wird, wohl aber augenblicklich auf Zusatz einiger Tropfen Wasser. Bis zur theilweisen Zersetzung erhitzt riecht er stark nach Phenol und giebt dann an Alkohol eine schmutzigbraune Masse ab, während das isomere neutrale phenolsulfos. Chinin unter diesen Umständen eine schön purpurrothe Färbung liefert.

H. Weidel (3) hat aufser den schon beschriebenen (4) vier *Oxydationsproducten* des *Cinchonins* noch ein *fünftes* ge-

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 535. — (2) Jahresber. f. 1874, 458. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 1. — (4) Jahresber. f. 1874, 868.

funden, das *basischer* Natur ist. Es ist in den im Jahresber. f. 1874 mit F bezeichneten Mutterlaugen (1) enthalten. Werden diese, wie früher angegeben, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpeters. Silber gefällt, so enthält der entstehende Niederschlag aufser Cinchonin- und Cinchomeronsäure noch die neue Verbindung, die nach dem Zersetzen des Niederschlages mit Salzsäure und Auskrystallisirenlassen der zwei Säuren in der dicken braunen Mutterlauge bleibt. Diese setzt erst nach 6 Monaten Krystalle ab, die sich bei öfterem Umrühren vermehren und durch Waschen mit Alkohol endlich von der Mutterlauge befreit als braunes Krystallmehl erscheinen, das seiner grofsen Löslichkeit und leichten Zersetzbarkeit halber auch bei Zusatz von Thierkohle aus Wasser nicht rein erhalten werden konnte. Am zweckmäfsigsten erwies sich Umkrystallisiren aus stark salzsäurehaltigem Wasser und anhaltendes Waschen mit Alkohol. So wurde ein weifses krystallinisches Pulver von bedeutender Löslichkeit in Wasser erhalten, das bei 110° getrocknet der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_5$, HCl entsprach und dessen Lösung mit Silberoxyd behandelt Chlorsilber abschied. Die verdünnte, mit Salzsäure versetzte Lösung des Hydrochlorats dieser rein noch nicht untersuchten *Base* giebt mit Platinchlorid augenblicklich einen gelblichen flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und bei 115° getrocknet der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_5$, 2 HCl + $PtCl_4$ entspricht. — Das *salpeters. Salz*, durch Umsetzung des Chlorhydrats mit salpeters. Silber erhalten, bildet zu Krusten verwachsene, ziemlich grofse glänzende, licht bernsteingelbe prismatische wasserfreie Krystalle von grofser Löslichkeit in Wasser. Bei 110° getrocknet entspricht es der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_5$, HNO_3. Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt wird es nicht im geringsten verändert. Das *schwefels. Salz* erhielt Weidel durch Umsetzung der Salzsäureverbindung mit schwefels. Silberoxyd. Es stellt mikroskopische weifse wasserfreie Nadeln dar, die leicht löslich in Wasser sind und bei 110° getrocknet der Formel

(1) Jahresber. f. 1874, 868.

$2(C_{16}H_{18}N_2O_5)H_2SO_4$ entsprechen. Die freie Base reducirt Fehling'sche Kupferlösung in concentrirter Lösung schon in der Kälte, in verdünnter beim Erhitzen ebenso leicht wie Traubenzucker. Desgleichen ihre Salze. Weidel hält Seine Substanz für identisch mit jener, gleichfalls Kupferlösung reducirenden, die Caventou und Wilm (1) bei der Oxydation des Cinchonins mit übermangans. Kali erhielten, aber so wie Er nicht rein darzustellen vermochten. Die Existenz des Körpers $C_{16}H_{18}N_2O_5$ spricht nach Ihm auch für die früher (2) aufgestellte Constitutionsformel des Cinchonins. Die beiden Gruppen C_2H_3N würden bei der Oxydation unter Vernichtung des Restes abgetrennt, vereinigt und zu $C_{16}H_{18}N_2O_5$ verändert werden.

H. Weidel hat das mit Cinchonin isomere *Cinchonidin* mit Salpetersäure gerade so behandelt wie das erstere Alkaloïd und genau *dieselben Oxydationsproducte* erhalten.

J. Jobst (3) theilt die Resultate mit, die Dr. Macchiavelli bei der *therapeutischen Anwendung* von chemisch reinem *schwefels.* und *salzs. Conchinin* (4) erreichte. Die Conchininsalze wurden innerlich verabreicht, als auch subcutan injicirt. Macchiavelli spricht sich dahin aus, dafs das Conchinin dem Chinin in seiner therapeutischen Wirksamkeit mindest ebenbürtig ist; es hat vor dem Chinin den Vorzug, dafs seine Salze sehr leicht löslich sind und bei nervösen, hysterischen oder geschwächten Individuen keine oder sehr geringe narcotische Erscheinungen hervorrufen.

D. Howard (5) hat in verschiedenen *ostindischen Chinarinden* einen *Gehalt* von 0·1 bis 0·2 Proc. *Chinidin* gefunden, während andere Rinden derselben Species, nur unter anderen Verhältnissen gewachsen, hiervon nichts enthielten. Mit Erneuerung der Rinde scheint der Chinidingehalt noch zuzunehmen.

O. Hesse (6) veröffentlicht eine Untersuchung über das

(1) Jahresber. f. 1869, 720. — (2) Jahresber. f. 1874, 872. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 257; auch Separatabdruck. — (4) Jahresber. f. 1868, 748. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 5, 1025. — (6) Ann. Chem. 176, 244; Pharm. J. Trans. [3] 6, 467. Auf S. 138, Anm. steht die Notiz: Conchinin sonst Chinidin genannt. Diefs ist unrichtig, da das letztere nach Hesse ein Gemenge von Cinchonidin und Chinin vorstellt.

Chinicin und *Cinchonicin.* Zur Darstellung des ersteren wurde das fein gepulverte Disulfat des Chinins oder Conchinins auf 135° erhitzt. Die Umwandlung in das isomere Chinicindisulfat ist bei Anwendung von etwa 5 g in wenig Minuten vollzogen. Zur Reinigung desselben wird die wässerige Lösung der Schmelze entweder mit Ammoniak neutralisirt und das aus concentrirter Lösung in wenig Tagen anschiefsende neutrale Chinicinsulfat durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Chloroform gereinigt, oder mit Ammoniak versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die freie Base in neutrales Oxalat übergeführt, das aus siedendem Chloroform und dann 97 Vol.-Proc. Alkohol krystallisirt wird. Die Base mit Natriumhydroxyd gefällt, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und verdunstet, erscheint dann als schwach gelbliche amorphe Masse, die hartnäckig Aether und Wasser zurückhält. Bei 430 mm Druck und 62° getrocknet entsprach sie genau der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das Chinicin schmilzt gegen 60°, wobei es sich rothbraun färbt. Schneller, immer aber ohne Gewichtsveränderung tritt der Farbenwechsel bei 100 bis 110° ein, bei 130 bis 140° wird es chinoïdinähnlich, stellenweise roth und dann schwer in krystallisirtes Oxalat überführbar. Es schmeckt bitter, reagirt in alkoholischer Lösung basisch, zieht Kohlensäure an, ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich; auch Ammonsalze lösen dasselbe, ein Verhalten, das zu seiner Abscheidung aus dem Chinoïdin und dessen Verbindungen (1) benutzt werden kann. Seine alkoholische Lösung wird durch Chlorwasser und Ammoniak grün, doch weniger intensiv gefärbt als unter gleichen Verhältnissen Lösungen von Chinin oder Conchinin. Labarraque'sche Flüssigkeit und Chlorkalklösung erzeugen in schwach salzs. Lösung einen weifsen amorphen, durch Ammoniak gelbgrün werdenden Niederschlag, der in der Kälte auch in salpeters. Lösung entsteht, beim Erwärmen damit indefs rothe Dämpfe entweichen

(1) Z. B. dem sogenannten Chininum hydrochloratum amorphum und Chininum sulfuricum amorphum.

läfst und nun nach dem Abkühlen mit Chlorkalk einen durch Ammoniak braun werdenden Niederschlag giebt. — *Saures schwefels. Chinicin* (siehe oben) ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich und krystallisirt in wenig Wasser gelöst in langen gelben, strahlenförmig gruppirten Prismen. *Neutrales schwefels. Chinicin* krystallisirt aus Alkohol von 97 Volum-Proc. in zarten röthlichweifsen Prismen, die sehr leicht in Wasser, kochendem Alkohol, alkoholhaltigem Chloroform, wenig in siedendem reinem Chloroform löslich sind. Seine wässerige Lösung giebt mit Seignettesalz keinen Niederschlag. Das völlig unverwitterte Salz hat vermuthlich die Formel $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4 + 8\,H_2O$, lufttrocken enthält es aber nur mehr $3\,H_2O$. *Neutrales oxals. Chinicin* bildet aus Chloroform krystallisirt zarte weifse kleine, aus Alkohol krystallisirt lange, kaum gelbliche Nadeln. Es löst sich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser (bei 16° z. B. in 257 Theilen). Siedendes Chloroform löst es leicht, beim Erkalten fällt es fast vollständig heraus, ohne mit Chloroform eine Verbindung einzugehen. Ein Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol von 97 Volum-Proc. löst es schon in der Kälte. Bei 95° backt es zusammen, verliert sein Krystallwasser, wird fest und schmilzt bei 149° zur gelbbraunen, bald dunkler werdenden Flüssigkeit. Aus Wasser, Alkohol oder Chloroform krystallisirt entspricht es der Formel $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2, C_2H_2O_4 + 9\,H_2O$; $7\,H_2O$ verliert es schon im Exsiccator, den Rest bei 100°. *Jodwasserstoffs. Chinicin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HJ + H_2O$, durch Umsetzung des Oxalats mit Jodkalium und Krystallisiren aus Wasser erhalten, stellt gelbliche zarte Nadeln dar, die in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. In Wasser gelöst wird es durch viel Jodkalium als später erstarrendes Oel, bei langsamem Zusatz des Fällungsmittels gleich krystallinisch gefällt. *Schwefelcyanwasserstoffsaures Chinicin* $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCNS + {}^1/_2\,H_2O$, durch Umsetzung des Oxalats mit Rhodankalium darstellbar, erscheint in langen, fast weifsen Prismen, die leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, nicht in Rhodankaliumlösung löslich sind, welche letztere bei grofsem Ueberschusse das genannte Chinicinsalz als

erstarrendes Oel niederschlägt. Salzs. Chinicinlösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelblichweifsen flockigen, in Salzsäure und heifsem Wasser leicht löslichen, aus letzterem in kleinen Nadeln anschiefsenden Niederschlag von *salzs. Chinicinquecksilberchlorid*, mit Goldchlorid einen gelben flockigen Niederschlag von *salzs. Chinicingoldchlorid*, der unter Wasser zum Theil schmilzt. Die stark angesäuerte und schwach erwärmte Lösung des Hydrochlorats giebt mit Platinchlorid dunkelorangerothe Nadeln von *salzs. Chinicinplatinchlorid* der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$, das aus schwach saurer Lösung gefällt ein basisches Platinsalz mit zu enthalten scheint. Das *Cinchonicin* wurde aus entwässertem Cinchonidindisulfat und aus Cinchonindisulfat ganz in derselben Weise wie das Chinicin gewonnen. Es entspricht, bei 62° im luftverdünnten Raum getrocknet, genau der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$, verliert nichts am Gewicht, wenn es bis 110° weiter erhitzt wird, erscheint als schwach gelbliche zähe Masse, die bei 50° leichtflüssig, bei 80 bis 100° dunkelbraun und chinoïdinähnlich wird. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton leicht löslich, reagirt stark basisch und schmeckt bitter. Chlor und Ammoniak bringen keine Färbung hervor. Labarraque'sche Flüssigkeit fällt einen weifsen amorphen Niederschlag, der durch Ammoniak nicht gefärbt wird. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht zersetzt es sich, nicht wesentlich aber mit heifser Schwefelsäure (1 zu 4 Wasser). Kaliumpermanganat führt es in schwefels. Lösung rasch in eine harzige Masse über. In Wasser ist es leichter löslich als Chinicin. Gegen Ammonsalze verhält es sich wie dieses. *Neutrales oxals. Cinchonicin* $(C_{20}H_{24}N_2O)_2 . C_2H_2O_4 + H_2O$ verliert das Krystallwasser vollständig erst beim Trocknen auf 100°, bildet zarte weifse verschlungene Prismen, ähnlich den Pilzfäden, und ist sehr leicht in kochendem Wasser und Chloroform und in Alkohol löslich. Bei 16° wird es von 80 Th. Wasser gelöst. *Jodwasserstoffs. Chinicin* $C_{20}H_{24}N_2O . HJ$ krystallisirt wasserfrei in sehr kleinen, später gelb werdenden Prismen, ist mäfsig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und kochendem Alkohol, fast nicht in Jodkaliumlösung löslich. Rhodankalium erzeugt in einer

Lösung von Cinchonicinoxalat eine leichte, bei weiterem Zusatz verschwindende Trübung. Das *Quecksilberchloridsalz* fällt aus neutraler salzs. Lösung ölig, ebenso das Goldchloridsalz, das aber später anscheinend krystallinisch wird. *Platinchlorid* fällt in der Kälte aus wenig angesäuerter Lösung einen anfangs amorphen, später hellgelb krystallinisch werdenden *Niederschlag* der Formel $3(C_{20}H_{24}N_2O, HCl) + PtCl_4 + 4H_2O$, aus stark saurer Lösung orangerothe Kryställchen der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. — Hesse hat gefunden, daſs das Drehungsvermögen des Chinicins nicht das arithmetische Mittel zwischen den Ablenkungen seiner Muttersubstanzen, dem Chinin und Conchinin sei und daſs das gleiche beim Cinchonicin in Bezug auf Cinchonin und Cinchonidin gelte. Die gefundenen Differenzen waren manchmal erheblich.

D. Howard (1) behauptet die Individualität des *Aricins*, die Hesse (2) in Zweifel zog. Die gegenwärtig in Handel gebrachten Cinchonarinden enthalten es allerdings nicht, wohl aber ältere Rinden, in deren einer Er eine kleine Menge fand. Es war leicht löslich in Aether, ebenso in Alkohol, dem es eine grüne Fluorescenz verlieh, nicht löslich in Wasser, und konnte krystallisirt, doch nicht ganz rein dargestellt werden. In salzs. Lösung gab es mit Platinchlorid in der Kälte versetzt einen Niederschlag, der bei 100° getrocknet 13·93 Proc. Platin enthielt, während ein aus älterem Präparat dargestelltes Salz 13·88 Proc. lieferte. Heiſs gefällt enthielt das Salz 16·16 Proc. Platin. Seine Salzlösungen wurden von Kaliumtartrat nicht gefällt, das Jodid war nicht krystallisirbar und in Wasser schwer, das Sulfocyanat darin leicht löslich.

C. Kosmann (3) modificirt Seine früheren (4) Ansichten über die Digitalisstoffe dahin, daſs Er sagt : In der Pflanze ist anfänglich nur *lösliches Digitalin* der Formel $C_{27}H_{45}O_{15}$ enthalten, das schon zum Theil in der Pflanze, vollständig durch verdünnte

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 908. — (2) Jahresber. f. 1873, 793. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 545; J. pharm. [4] 20, 427. — (4) Jahresber. f. 1860, 559.

Säuren in *unlösliches Digitalin* und Zucker nach der Gleichung $C_{27}H_{45}O_{15} = C_{21}H_{33}O_9 + C_6H_{12}O_6$ zersetzt wird. Das unlösliche Digitalin mit verdünnten Säuren gekocht spaltet sich unter Wasseraufnahme in *Digitaliretin* und Traubenzucker : $C_{21}H_{33}O_9 + 2\,H_2O = C_{15}H_{25}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Jenes nun in gleicher Weise behandelt giebt nach der Gleichung $C_{15}H_{25}O_5 = C_{15}H_{21}O_3 + H_2O$ *Digitaliretinanhydrid*. Das krystallisirte Digitalin von Homolle (1) und Nativelle (2) glaubt Er als Gemenge des löslichen und unlöslichen Digitalins ansehen zu müssen.

F. L. Sonnenschein (3) hat *Brucin* in *Strychnin übergeführt*, indem Er es mit dem vier- bis fünffachen Gewicht verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmte. Es trat eine ziemlich beträchtliche Gasentwicklung ein, die Gase enthielten Kohlensäure. Die rothe Lösung wird im Wasserbad eingedickt, mit überschüssigem Aetzkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt und dieser durch freiwillige Verdunstung entfernt, wonach eine röthliche Masse hinterbleibt, die außer harzigen und färbenden Bestandtheilen eine leicht zu reinigende Base enthält, die nach Reactionen und Analyse des Chlorhydrats als Strychnin erkannt wurde. Die stattgefundene Reaction ist



$$\underset{\text{Brucin}}{C_{23}H_{26}N_2O_4} + 4\,O = \underset{\text{Strychnin.}}{C_{21}H_{22}N_2O_2} + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

Die beschriebene Umwandlung geht auch unter dem Einfluß anderer Oxydationsmittel, wie Kaliumchromat u. s. w. vor sich, und wurde auch beobachtet, als ein Gemisch, das unter anderem Bleinitrat und vollkommen strychninfreies Brucin enthielt, dem Otto-Stas'schen Verfahren unterzogen wurde. — Wird *Strychnin* wiederum mit einer wässerigen Lösung eines starken fixen Alkalis monatelang im geschlossenen Rohr im Wasserbad erhitzt, so wird es zersetzt und unter den Zersetzungsproducten findet sich eine dem *Brucin ähnliche Base*, die Silber spiegelnd

(1) Jahresber. f. 1851, 567. — (2) Jahresber. f. 1869, 770; f. 1872, 762. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 212; Pharm. J. Trans. [3] 6, 201.

niederschlägt, mit Platinchlorid erwärmt Metall abscheidet und schön violett tingirende Verbindungen erzeugt.

E. Schmidt (1) berichtet ausführlich über die Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf *Alkaloïde* (2). Eine alkoholische *Strychnin*lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt scheidet nach einigem Stehen orangerothe, zarte oft zolllange Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Alkohol vollkommen rein sind. Sie lösen sich nicht in den gewöhnlichen Mitteln, zersetzen sich beim Liegen nach 1 bis 2 Tagen unter Schwefelwasserstoffentwicklung, mit Säuren versetzt geben sie Strychninsalz und gelbe Tropfen von Wasserstoffdisulfid. Die Ausbeute betrug 84·7 bis 97·3 Proc. der theoretischen. Der Körper entsteht nicht bei Abschlufs der Luft, in seinen Mutterlaugen können erhebliche Mengen von unterschwefligs. respective schwefels. Salz nicht nachgewiesen, ebenso Hydroverbindungen nicht gefunden werden, auf Grund dessen Schmidt die erhaltene Substanz von dem Hofmann'schen Körper $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2S_3$ (3) unterscheidet, und die Gleichung



$$2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6\,H_2S + 3\,O = 3\,H_2O + (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2(H_2S_3)_2$$

aufstellt. Aus *Brucin* können zwei verschiedene Körper erhalten werden, deren chemisches Verhalten dem oben beschriebenen ganz gleich ist. Die Verbindung $C_{23}H_{26}N_2O_4H_2S_3 + 2\,H_2O$ entsteht in gelben prismatischen Nadeln, wenn in eine concentrirte Lösung von Brucin in Alkohol (10 : 100) bei Luftzutritt rasch Schwefelwasserstoff geleitet wird und mufs gleich mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und zur Analyse verwendet werden. Sie schmilzt bei etwa 125°. Die zweite $C_{23}H_{26}N_2O_4(H_2S_3)_2$ bildet sich nach einigem Stehen aus verdünnten Lösungen in rubinrothen triklinen Zwillingskrystallen, die bei 155° schmelzen. Die Ausbeute ist beim Brucin schlechter, die Bildungsweise gleich wie beim Strychnin. Unter den beschriebenen Umständen reagirten eine grofse Zahl von Alkaloïden,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1267. — (2) Jahresber. f. 1874, 876. — (3) Jahresber. f. 1868, 755.

Caffeïn und Theobromin ausgenommen. Es gelang aber nicht, wohlcharakterisirte Verbindungen in genügender Reinheit zu erhalten.

W. Willmott (1) kommt zu dem Schlusse, dafs die bei der *Anwendung* des *Atropins* häufig bemerkten Schmerzen in der Regel von mechanisch beigemengten Verunreinigungen hervorgerufen werden. Sehr schwach saure aber sonst reine Atropinlösungen riefen keine Augenschmerzen hervor.

v. Gorup-Besanez (2) hat in einem aus *Echitas scolaris* (Apocinae) dargestellten braunen Extract, das als Febrifugum empfohlen wird, nach dem Stas'schen Verfahren ein starkes nichtflüchtiges krystallisirbares *Alkaloïd* nachgewiesen, das der geringen zu Gebote stehenden Menge halber jedoch nicht weiter untersucht werden konnte.

J. Jobst und O. Hesse (3) haben die das Ditaïn liefernde *Ditarinde* untersucht. Bezüglich der Eigenschaften dieser sei auf die Originalabhandlung verwiesen, die hierin keinen Auszug gestattet. Wurde die feingepulverte Ditarinde kalt mit Petroläther ausgezogen und dann mit heifsem Alkohol extrahirt, so resultirte eine gelbe Lösung, die abdestillirt, der Rückstand durch Filtration von Fett befreit, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde, der an Essigsäure eine Base abgab, die durch Ammoniak weifs und amorph-flockig gefällt wurde. Diese, *Ditamin* genannt, schmeckt bitter, ist in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich, scheint nicht krystallisiren zu können und schmilzt bei 75° zu einer gelblichen, bei 130° tief braunroth werdenden Flüssigkeit. Concentrirte Salpetersäure löst es mit gelber, beim Erwärmen dunkelgrün, dann orangeroth werdender Farbe. Es reagirt alkalisch und liefert ein Chlorhydrat, das meist amorph, zufällig aber auch in farblosen Nadeln krystallisirend erhalten wurde. Dessen Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben amorphen, mit Goldchlorid einen schmutzig-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 802. — (2) Ann. Chem. 176, 88. — (3) Ann. Chem. 176, 326 und 178, 49; auch Separatabdruck.

gelben, beim Erwärmen schmelzenden Niederschlag, mit Quecksilberchlorid eine amorphe weiſse, nach dem Erwärmen in kleinen Krystallen anschieſsende Fällung, mit Schwefelcyankalium, Quecksilberkaliumjodid, Tannin und Phosphorwolframsäure weiſse amorphe Niederschläge, mit Eisenchlorid keine Veränderung. Die Ausbeute dieser Base betrug 0·02 Proc. der Rinde. Analysen konnten keine ausgeführt werden. Der oben angeführte kalte Petrolätherextract enthält eine Reihe von Körpern, deren complicirte Trennung auszugsweise nicht mitgetheilt werden kann. Das *Echikautschin* $C_{25}H_{40}O_2$ ist eine zähe elastische bernsteingelbe Masse, die unter 0° spröde ist und in höherer Temperatur sich zersetzt. Es ist in Chloroform, Benzol, Aether, Petroläther leicht, fast nicht in kochendem Alkohol löslich. Schmelzendes Aetzkali greift es kaum an, Brom und Schwefelsäure schwärzen es. — *Echicerin* $C_{30}H_{48}O_2$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in sternförmig gruppirten kleinen wasserfreien Nadeln, die bei 157° zu einer farblosen, amorph erstarrenden Masse schmelzen, in Aether, Benzol, Chloroform, Petrol- und Essigäther leicht, wenig in Alkohol, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren löslich sind. Sein Ablenkungsvermögen wurde in ätherischer Lösung mit $\alpha_D = + 63·75°$, in Chloroformlösung mit 65·75° gefunden. Gegen Aetzkali verhält es sich wie das Echikautschin, Schwefelsäure löst es schon in der Kälte gelb, beim Erhitzen dunkelbraun. Es giebt ein weiſses krystallinisches *Bromproduct* $C_{30}H_{47}BrO_2$, das bei 116° schmilzt, sich in Aether, Chloroform und Petroläther leicht löst und weder mit Basen noch Säuren und Wasser sich verbindet. Echicerin geht in Petrolbenzollöung monatelang mit Natrium behandelt unter Wasserstoffentwickelung in *Echicerinsäure* $C_{30}H_{48}O_4$ über, die amorph ist, sauer reagirt, über 100° schmilzt, von Alkalien gelöst wird und in neutraler Lösung mit Baryum-, Silber- und Bleisalzen weiſse Niederschläge liefert. *Echitin* $C_{32}H_{52}O_2$ bildet zarte weiſse wasserfreie Blättchen, ist in heiſsem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol von 80 Proc. bei 15° nur im Verhältniſs 1 : 1430 löslich. In Aether, Aceton und Petroläther löst es sich schwieriger als das Echicerin. Sein Drehungsvermögen

ist in Aetherlösung $\alpha_D = +72{\cdot}72^0$, in Chloroformlösung $= + 75{\cdot}25^0$. Es ist geschmacklos, sein chemisches Verhalten ist gleich dem des Echicerins, es schmilzt bei 170°, am Platinblech verbrennt es mit hellleuchtender Flamme ohne Rückstand zu hinterlassen. *Bromechitin* $C_{32}H_{51}BrO_2$ schmilzt bei 100° und ist dem *Bromechicerin* sehr ähnlich. *Echiteïn* $C_{42}H_{70}O_2$ krystallisirt wasserfrei u. z. aus starkem Alkohol in vier- oder sechsseitigen, beiderseits abgestumpften Nadeln, anscheinend rhombisch; aus verdünntem Alkohol als leichte Masse, ähnlich dem Chininsulfat; aus sehr wasserhaltigem Alkohol gesteht es nach dem Erkalten zu einer Gallerte. Bei 15° wird es von 960 Th. Alkohol von 80 V.-Proc. gelöst, und ist in Aether und Chloroform schon in der Kälte, in Aceton und Petroläther in der Hitze leicht löslich. Es schmilzt bei 195°, erstarrt krystallinisch wieder bei 168° und läſst sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt unverändert sublimiren. Die Ablenkung wurde in den oben bezeichneten Lösungsmitteln mit $\alpha_D = + 88^0$ respective $+ 85{\cdot}45^0$ gefunden. Das chemische Verhalten ist gleich dem Echicerin. *Tribromechiteïn* $C_{42}H_{67}Br_3O_2$ wurde als gelbes amorphes, bei 150° schmelzendes Pulver erhalten, das schwierig krystallisirt, von Kalilauge nicht angegriffen, von Schwefelsäure purpurroth gelöst wird. *Echiretin* $C_{35}H_{56}O_2$ ist amorph, weiſs, geschmacklos, neutral und wasserfrei. Es schmilzt bei 52°, nimmt Brom auf, wird von Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt, von Schwefelsäure blutroth gelöst. Seine Ablenkung ist für Aetherlösung $\alpha_D = + 54{\cdot}82^0$. — In dem alkoholischen Extracte der Ditarinde haben Jobst und Hesse eine durch Phosphorwolframsäure fällbare weiſse krystallinische Substanz in sehr geringer Menge nachgewiesen, deren salzs. Lösung mit Platinchlorid keine, mit Goldchlorid und Quecksilberjodidlösung eine gelbe amorphe Fällung gab. Die Substanz wird aus concentrirter basischer Lösung von Aether nicht aufgenommen, von Schwefelsäure prachtvoll purpurroth gelöst. Sie halten dieselbe für ein *besonderes*, in Wasser und Alkalien leicht lösliches *Alkaloïd*. Sie weisen auf folgenden Zusammenhang der von Ihnen dargestellten Körper hin :

				Differenz
Echikautschin	$(C_5H_8)_5O_2$	Echicerin	$C_{30}H_{48}O_2$	C_2H_4
Echicerin	$(C_5H_8)_6O_2$	Echitin	$C_{32}H_{52}O_2$	
Echiretin	$(C_5H_8)_7O_2$	Echiretin	$C_{35}H_{56}O_2$	C_7H_{14}.
		Echitein	$C_{42}H_{70}O_2$	

Zwei von Heintz (1) aus der Milch des Kuhbaumes dargestellte Substanzen halten Sie für identisch mit Echiretin und Echicerin, das Lactucerin und den Cubebencampher für Isomere des letzteren. Das von Gorup-Besanez (2) wahrgenommene Alkaloïd aus dem Ditaïn ist nach Ihnen identisch mit Ditamin.

Ch. Tanret (3) hat aus dem *Mutterkorn* ein neues *Alkaloïd* dargestellt, das Er *Ergotinin* nennt. Es wird gewonnen, indem man gröblich zerstofsenes Mutterkorn mit Alkohol von 86° Siedepunkt extrahirt. Der Alkohol im Wasserbad abdestillirt hinterläfst ein Gemenge von Fett, Flüssigkeit (A.) und Harz. Das Fett wird abgehoben, die Flüssigkeit rasch abfiltrirt, das zurückbleibende Harz mit Aether gewaschen, der mit dem Fett vereinigt wird. Letzteres in Aether vollständig gelöst wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die das *Ergotinin* aufnimmt. Aus der durch wiederholtes Schütteln mit Aether vollkommen entfetteten Ergotininsalzlösung wird das Alkaloïd mit Aetzkali gefällt und in Chloroform aufgenommen, das man freiwillig verdunsten läfst. Nachdem die oben beschriebene Flüssigkeit (A.) im Wasserstoffstrome auf dem Oelbade erhitzt worden, bis aller Alkohol übergegangen war, gab sie nach dem Versetzen mit einem geringen Ueberschufs Aetzkali (4), weiter destillirt ein methylaminhaltiges Destillat. Wird der Kolbeninhalt mit heifsem Wasser versetzt und abermals destillirt, so scheint eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Alkaloïds zu entstehen, das sich an der Luft sehr leicht verändert. Der syrupöse Rückstand enthält abermals Ergotinin, das nach dem Ansäuern wie oben

(1) Pogg. Ann. 66, 240. — (2) Siehe oben S. 779. — (3) Compt. rend. 81, 896. — (4) Wird viel Aetzkali zugesetzt, so erhält man viel Methylamin aber fast kein Alkaloïd, und wird die Flüssigkeit an der Luft concentrirt, nur Ammoniak und gar kein Ergotinin.

gereinigt wird. — Das reine Alkaloïd ist in Aether, Alkohol und Chloroform löslich. Es giebt gleich den Alkaloïden charakteristische Niederschläge, die Tanret aber weiter nicht beschreibt. Von Schwefelsäure mittlerer Concentration wird es rothgelb, später violettblau gefärbt. Hat es aber längere Zeit an der Luft gelegen, so tritt diese Reaction weniger deutlich ein. Seine wässerigen Lösungen werden an der Luft bald roth.

A. Glenard (1) empfiehlt zur Gewinnung des *Emetins*, Extracte der Ipecacuanhawurzel oder die feingepulverte Wurzel selbst unter Kalkzusatz mit Aether auszuziehen. Die ätherische Lösung, die das Alkaloïd vollkommen aufnimmt, zur Trockene abdestillirt und dann in angesäuertem Wasser wieder aufgenommen, oder direct mit verdünnten Säuren geschüttelt, dann mit Ammoniak gefällt, giebt fast weifses *Emetin*, das so reiner als bei jeder anderen Darstellungsmethode erhalten wird. Die Formel des bei 100° getrockneten Emetins bestimmt Glenard mit $C_{15}H_{22}NO_2$ (2). Das *Hydrochlorat* erhielt Er *krystallisirt* in sehr feinen Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 110° getrocknet der Formel $C_{15}H_{22}NO_2HCl$ entsprachen. Das Hydrochlorat wird durch Ammoniak um so unvollständiger gefällt, je mehr überschüssige Säure die Lösung früher enthielt. Glenard fand, dafs Emetin aus Chlorammoniumlösung Ammoniak theilweise in Freiheit setzt und glaubt, dafs obige Erscheinung in der Rückbildung von Chlorhydrat und nicht in der Löslichkeit des Emetins als solchen in Salmiakflüssigkeit begründet sei.

Betelli (3) hat die Arbeit von Lukomski (4) über die giftigen Bestandtheile des *Oleanders* wiederholt und dessen Angaben über das *Oleandrin* bestätigt gefunden, nicht so aber über das *Pseudocurarin*, das Er als ein Gemenge ansieht. Das sublimirte *Oleandrin* erscheint in spitzen mikroskopischen Krystallen,

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 201. — (2) Analysen führt Er nicht an. Lefort, Jahresber. f. 1869, 740, berechnete für das Emetin $C_{15}H_{22}NO_4$, und für das Hydrochlorid $(C_{15}H_{22}NO_4)_2.HCl$. — (3) Gazz. chim. ital. 1875, 310; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1197 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1861, 546.

die bei 56° erweichen, zwischen 70 und 75° vollkommen zu einem grünen Oel schmelzen, das bei 135° siedet, bei 240° sich aber zu zersetzen scheint. Es ist stickstoffhaltig und giebt eine Reihe charakteristischer Reactionen. Auf 240° erhitzt wird es in Wasser unlöslich, doch nicht in Alkohol, zeigt auch dasselbe chemische Verhalten, wirkt aber nicht mehr auf den thierischen Organismus ein.

J. C. Burt (1) bestätigt die Angaben von A. K. Hale (2) über das *dritte Alkaloïd* in *Hydrastis canadensis*. Das *Sulfat* desselben krystallisirt in prismatischen Nadeln, die zu radial geordneten Büscheln vereinigt sind. Das *Hydrochlorid* giebt gelb- bis röthliche oder bräunlichgelb gefärbte Niederschläge. Das Alkaloïd in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat destillirt entwickelt Spuren von Ammoniak, ist also wohl stickstoffhaltig.

Glycoside.

H. Schiff (3) empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung von *Phloretin*. Je 20 g Phlorizin löst man in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20procentiger Schwefelsäure zu, welche vorher ebenfalls fast zum Kochen erhitzt wurde und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach wenigen Minuten gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei völlig weifser Krystalle von Phloretin. Um aus letzterem *Phloroglucin* und *Phloretinsäure* darzustellen, läfst man je 20 g Phloretin am Rückflufskühler mit 150 cbcm Kalilauge von 1·20 spec. Gew. etwa drei Stunden lang kochen, sättigt nach dem Erkalten mit Schwefelsäure, fügt einen sehr geringen Ueberschufs von Natriumdicarbonat zu und zieht durch viermaliges Schütteln mit dem gleichen Volum Aether das Phloroglucin aus. Ein gröfserer Ueberschufs von Dicarbonat

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 467. — (2) Jahresber. f. 1873, 819. — (3) Ann. Chem. 172, 356; Gazz. chim. ital. 1874, 187.

verhindert das vollständige Ausziehen des Phloroglucins. Man übersättigt dann mit Schwefelsäure und zieht die Phloretinsäure durch viermaliges Schütteln mit Aether aus. Das so erhaltene Phloroglucin ist völlig rein, die Phloretinsäure enthält eine geringe Menge Phloroglucin. — Bezüglich der Untersuchung von Schiff über das *Triphloretid* wurde schon früher (1) berichtet.

F. Bente (2) hat die Untersuchungen von J. Erdmann (3) über die *Constitution des Tannenholzes* wiederholt. Das geraspelte oder geschliffene Holz wurde mit verdünnter Essigsäure ausgekocht, mit heifsem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und gab bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel von Erdmann's *Glycolignose* $C_{30}H_{46}O_{21}$ gut übereinstimmten. Als die Glycolignose jedoch genau nach Erdmann's Vorschrift mit verdünnter Salzsäure gekocht, auf einem Filter mit Wasser, verdünntem warmem Ammoniak, Wasser und Alkohol gewaschen wurde, betrug der unlösliche Rückstand von Lignose nicht 56·33 Proc., wie theoretisch nothwendig wäre oder 60 bis 65 Proc., wie Erdmann fand, sondern 70·025 Proc. Auch enthielt der Spaltungsrückstand 0·54 Proc. Kohlenstoff mehr als der Theorie entsprechen würde. In der trübflockigen Lösung wurden nicht die erforderlichen 48·51 Proc. Traubenzucker, sondern im Mittel 25·01 Proc. gefunden. Ein Gegenversuch mit reinem Traubenzucker lehrte, dafs derselbe in gleicher Weise behandelt Flocken nicht ausscheide. Die Lignose gab mit Aetzkali verschmolzen Oxalsäure, Bernsteinsäure, dann brenzcatechinähnliche Körper, die wahrscheinlich Protocatechusäure enthielten. Somit wäre die von Stutzer (4) bestrittene Behauptung Erdmann's, dafs das Tannenholz aromatische Körper oder Reste enthält, bewiesen. Bente bezweifelt, dafs die *Glycolignose* ein chemisches Individuum sei, da dieselbe Lignose in wechselnden Verhältnissen und auch dann nicht in der von Erdmann geforderten Menge giebt, wenn die Einwirkung von Salzsäure verlängert wird. Nach

(1) Jahresber. f. 1873, 629. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 476. — (3) Jahresber. f. 1867, 738. — (4) Inauguraldissertation. Siehe diesen Bericht, Pflanzenstoffe.

Erdmann's Methode gereinigtes *Pappelholz* hatte dieselbe Zusammensetzung wie Tannenholz und gab gleichfalls mehr Lignose, als theoretisch nothwendig ist.

K. Lisenko (1) bestimmte den Rückstand an *Coaks*, den *schwedisches Filtrirpapier*, *Stärke* und *Gummi arabicum* geben, mit 11·12, 11·3 und 21·1 Proc., während Muck (2) 6·7, 11·3 und 20·4 Proc. fand.

H. Böhnke-Reich (3) bringt einen Auszug aus einer Abhandlung von A. Ernst, der aufser einer Zusammenstellung von *stärkemehl*haltigen *Pflanzen* der *Neuen Welt* nichts Bemerkenswerthes enthält.

A. Girard (4) hat durch Einwirkung von Säuren auf Cellulose ein neues Derivat derselben dargestellt, das Er *Hydrocellulose* benennt. Zur Darstellung empfiehlt Er reine Baumwolle mit Schwefelsäure von 45° B. (5) übergossen 12 Stunden stehen zu lassen, nach welcher Zeit erstere anscheinend unverändert bleibt und nur unter dem Mikroskope etwas aufgeschwellt und verdreht erscheint; gedrückt zerfallen die Fäden in eine Unzahl kleiner Trümmer. Gut gewaschen und getrocknet entspricht der Körper der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. An der Luft oxydirt er sich sehr leicht. Mehrere Tage auf 50° erhitzt wird er immer mehr gelb gefärbt, sein Sauerstoffgehalt nimmt zu, der Kohlenstoffgehalt ab. Hierauf mit Wasser gewaschen giebt er an letzteres eine gefärbte Substanz ab, die Kupfer- und Silberlösung reducirt, der Filterrückstand aber ist wieder reine Hydrocellulose. Aehnlich verhält er sich, wenn er mit schwachen Alkalien gekocht wird. Girard führt die Darstellung des Pergamentpapiers auf eine theilweise Bildung von Hydrocellulose zurück, ebenso erklärt er das Brüchigwerden von Papier, Geweben u. s. w. durch die theilweise oder totale Verwandlung der Cellulose durch Einwirkung von Säuren in dieses ungemein zerreibliche Product.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 264 (Corresp.). — (2) Daselbst. — (3) Arch. Pharm. [3] **6**, 418. — (4) Compt. rend. **81**, 1105. — (5) Vgl. Bechamp, Jahresber. f. 1856, 674.

Reichardt (1) hat *lösliche Stärke,* die aus gewöhnlicher Stärke vermittelst Salpetersäure dargestellt war, mit verschiedenen *Oxydationsmitteln* behandelt. Mit Kaliumpermanganat in saurer, neutraler und kalischer Lösung, sowie mit Chromsäure, Chlor und Kupferoxydul erhielt Er Humuskörper, mit verdünnter Salpetersäure Kohlensäure und Oxalsäure, mit Brom und Silberoxyd *Dextronsäure* (2). Rauchende Salpetersäure gab eine *Mononitrostärke* $C_6H_9(NO_2)O_5$, die sich von der bisher gekannten (aus gewöhnlicher Stärke) dadurch zu unterscheiden scheint, daſs sie in kochendem Alkohol sowie in Aether löslich ist. Reichardt fand, daſs 1 Th. löslicher Stärke circa 40 Th. Wasser von 20° zur Lösung bedarf.

L. Bondonneau (3) hat *Amylogen* nach dem Verfahren von Musculus (4) dargestellt und gefunden, daſs der Syrup, eingetrocknet bevor die von Musculus beschriebene körnige Masse sich ausgeschieden hat, anfangs in Wasser vollkommen, hernach aber nur zum Theil löslich ist. Demnach würde der in Wasser unlösliche Körper nicht präexistiren, sondern sich erst in der dicken Lauge bilden. Diese Substanz bildet sich ferner nur in mit Jod violett, nicht in roth werdenden Syrupen. Wird Amylogen mit verdünnten Säuren, Alkalien, mit Wasser unter erhöhtem Druck u. s. w. dargestellt, so ist es nach dem Trocknen durchscheinend, und in kaltem wie heiſsem Wasser nur dann zum groſsen Theile löslich, wenn es früher sehr fein vertheilt wurde, immer aber vollkommen, wenn auch verschieden rasch löslich in Soda- oder Chlorzinklösung. Wird Amylogen mit Soda unter nachfolgender Neutralisation mit einer Säure dargestellt, so ist es in kaltem Wasser leicht löslich, wird aber in diesem fast ganz unlöslich und in heiſsem Wasser sehr schwer löslich, wenn die Masse gedrückt wurde. Wie Er fand verhält sich gelöste Stärke im Dialysator geprüft ganz als Colloïdsubstanz; auf Grund dessen erklärt er den Payen'schen Versuch,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1020. — (2) Jahresber. f. 1872, 526. — (3) Compt. rend. 80, 671. — (4) Jahresber. f. 1874, 881.

in dem gezeigt wird, dafs ein Filter, aus einer Hyacinthenzwiebel geschnitten, einer Stärkelösung die Stärke vollkommen entzieht, derartig, dafs die Zwiebel hier als Dialysator wirkt. Die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf das Stärkekorn, dem bekanntlich im unverletzten Zustande Wasser nicht das Geringste entzieht, beruht auf der Concentration und dem endlichen Reifsen des Cellulosehäutchens, worauf der Stärkeinhalt leicht in Lösung gehen kann.

M. A. Petit (1) hat durch mehrstündige Einwirkung von *Diastase* auf *Stärke* bei 50° und nachfolgendes Kochen letztere fast vollständig in Zucker übergeführt, so dafs Alkohol nur etwa 5 Proc. Dextrin fällte. Die Zuckerlösung enthielt aufser Maltose einen gährungsfähigen Zucker, der Fehling'sche Lösung auch dann nicht reducirte, als er 5 Minuten mit wässeriger einprocentiger Schwefelsäure gekocht wurde. Die Menge desselben betrug etwa drei Viertel der erhaltenen Maltose. Mit Hefe angesetzt entwickelte er eben so viel Kohlensäure, als die gleiche Menge Glucose.

L. Bondonneau (2) bestätigt im Wesentlichen Seine frühere (3) Mittheilung über das *Dextrin*. Er empfiehlt jetzt zur *Reindarstellung* desselben, das durch Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl erhaltene Product durch 5 bis 6 maliges Fällen mit Alkohol von der Hauptmenge der Glucose zu trennen und dann erst der Behandlung mit Kupferchlorid zu unterziehen. Auch als letztere wiederholt wurde, enthielt das Dextrin nach einigem Stehen etwas Zucker, was Bondonneau auf die Wirkung in Lösung gebliebener Eiweifsstoffe zurückführt. Eine kleine Partie möglichst rasch mit Kupferchlorid behandelt und mit Alkohol gewaschen wirkte nicht mehr reducirend auf Goldchlorid und ammoniakalische Silberchloridlösung. Ihr Ablenkungsvermögen wurde von Jungfleisch mit $\alpha j = +176^{\circ}$, das der glucosehaltigen Substanz mit $\alpha j = +186{\cdot}3^{\circ}$ ermittelt.

(1) Bull. soc. chim. [2] 24, 519. — (2) Bull. soc. chim. [2] 23, 96. — (3) Jahresber. f. 1874, 880.

L. Bondonneau (1) vertheidigt die Anschauung, dafs bei der *Einwirkung* von *verdünnten Säuren* auf *Stärke* zuerst nur Dextrin entstehe, welches später in Zucker übergeführt werde. Er fand weniger Glucose (13·70 Proc.), als die von Musculus aufgestellte Gleichung $4 C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3(C_6H_{10}O_5)$ verlangt (25 Proc.). Aufserdem stellte Er *drei isomere Dextrine* dar, die nach und nach in einander und endlich in Glucose übergeführt werden. Anfangs wird bei der Einwirkung von verdünnten Säuren durch Alkohol ein Gemenge zweier Dextrine niedergeschlagen, von denen das eine, die α-Modification, identisch mit dem durch Rösten erhaltbaren Dextrin, von Jod roth gefärbt, das zweite nicht verändert wird. (Gereinigt wurden die Dextrine nach Bondonneau's Verfahren (2).) Bei verlängerter Einwirkung verringert sich die Menge des ersteren und es wird endlich durch Alkohol nur die β-Modification niedergeschlagen, auf die, wie oben erwähnt, Jod nicht wirkt, und die identisch mit dem durch Einwirkung der Diastase erhaltenen Dextrin ist. Die alkoholische Lösung enthält nun aufser Glucose noch einen nicht reducirend wirkenden, in absolutem Alkohol löslichen Körper, das γ-Dextrin, welches gleichfalls durch Jodlösung nicht verändert wird, mit verdünnten Säuren zusammengebracht mit der gröfsten Leichtigkeit in Glucose übergeht. Dieselben Körper, das α-Dextrin allerdings in sehr geringer Menge, bilden sich bei der Einwirkung von Diastase. Das reine α-, sowie das β-Dextrin, in Lösungen von 24 bis 25° B. auf +1° abgekühlt, fallen als milchige Massen heraus, die beim Erwärmen transparent werden und sich dann beim Schütteln vollständig wieder lösen. Die Gegenwart einer kleinen Menge Glucose hindert diese Reaction nicht, wohl aber eine gröfsere. Diastase führt das α-Dextrin schon in der Kälte rasch ohne merkliche Zuckerbildung in die β-Modification über, die weiter nicht verändert wird. In der Hitze verschwindet das α-Dextrin fast augenblicklich, bei längerer Einwirkung wird das gebildete β-Dextrin in

(1) Compt. rend. 81, 972 u. 1210. — (2) Jahresber. f. 1874, 880.

die γ-Modification und Zucker verwandelt. Das γ-Dextrin konnte bisher nicht rein dargestellt werden. Seine Eigenschaften stellen es dem Glucosan (1) sehr nahe. Sein Drehungsvermögen wurde durch Rechnung gefunden.

	Drehungsvermögen	Jodreaction	In Alkohol
Amylogen	216	blau	unlöslich
Dextrin α	186	roth	"
" β	176	farblos	"
" γ	164	"	löslich
Glucose	52	"	"

G. Bouchardat (2) veröffentlicht eine Untersuchung über *Mannit* und seine *Derivate*. *Mannitan* $C_6H_{12}O_5$, durch Erhitzen des Mannits auf 150° während 24 Stunden dargestellt, zeigte ein Ablenkungsvermögen von $[\alpha]_D = + 6{\cdot}80^0$, das sich nicht merklich änderte, wenn die Substanz mit überschüssigem kohlens. Alkali gekocht wurde. Mannitan aus Mannit mit Salzsäure dargestellt besafs ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_j = + 10{\cdot}2^0$, das durch Kochen mit Alkalicarbonat noch erhöht wurde. Das Mannitan ist je nach Art seiner Darstellung ein wechselndes Gemisch isomerer Substanzen von verschiedenem Drehungsvermögen. Mannitan geht bei längerem Liegen an feuchter Luft, rascher beim Kochen wenn Alkalien oder Bleioxyd zugegen sind, immer aber unvollständig in Mannit über. Mannitan mittelst Salzsäure dargestellt und mehrere Monate gut vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt, scheidet dem Mannit ähnliche Nadeln aus, die durch Waschen mit Alkohol gereinigt werden. Sie sind schwer in kaltem Alkohol, leichter in Wasser löslich (25 Proc.), durch kochendes Wasser werden sie in Mannit übergeführt. Bei freiwilliger Verdunstung erscheint dieses *krystallisirte Mannitan* $C_6H_{12}O_5$ in anscheinend hexagonalen Tafeln, die aber klinorhombisch sind. Es schmilzt bei 137°, an der Luft zieht es weder Wasser an, noch verändert es sich. Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = - 23{\cdot}8$ bis $- 23{\cdot}3^0$. Der Körper ist also

(1) Jahresber. f. 1860, 507, 510; f. 1862, 15, 471. — (2) Ann. chim. [5] 6, 100.

unbestreitbar identisch mit dem Manniton von Vignon (1). Die dicken Mutterlaugen hatten dieselbe Zusammensetzung, ihr Drehungsvermögen war aber $[\alpha]_D = + 23{\cdot}5^0$; sie scheinen Gemenge von etwas krystallisirtem linksdrehendem und amorphen rechtsdrehenden Mannitanen derselben Zusammensetzung zu sein. *Hexacetylmannit* (2) $C_6H_8O_6(C_2H_3O)_6$ entsteht, wenn 18 Th. Mannit mit 80 Th. Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf 180° erhitzt und die entstehende fast farblose Flüssigkeit mit Wasser versetzt wird. Die herausfallende Flüssigkeit läſst beim Stehen groſse Krystalle fallen, die aus Eisessig gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 90 Proc. der theoretischen. Er ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leichter in heiſsem Wasser und Alkohol, gut in heiſsem und kaltem Eisessig löslich, krystallisirt orthorhombisch ohne hemiëdrische Flächen. Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = + 18^0$, der Schmelzpunkt liegt bei 119°, der Erstarrungspunkt bei 110°. Bei 220 bis 250° kann er im Kohlensäurestrom sublimirt werden. Mit Wasser und Alkalien gekocht wird er in gewöhnlicher Weise zersetzt, wobei sich eine geringe Menge eines unkrystallisirbaren Körpers bildet. *Hexacetylmannit* bildet sich auch bei der Einwirkung von Eisessig und Acetylchlorür auf Mannit. — *Tetracetylmannitan* $C_6H_8O_5(C_2H_3O)_4$ wird durch Eindampfen der Mutterlauge (3) vom Hexacetylmannit, Lösen des Rückstandes in Aether, Schütteln mit Pottaschelösung, Eindampfen der Aetherlösung erhalten, durch wiederholtes Digeriren mit warmem Wasser und neuerliches Verdampfen aus Aether gereinigt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und amorph, nach langem Stehen bilden sich Krystalle von gleicher Zusammensetzung. Er schmeckt bitter, ist geruchlos bei 20°, riecht unangenehm bei 200°, bei welcher Temperatur er sich zersetzt, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich bei allen Temperaturen in Alkohol, Aether und Eisessig. Das Drehungsvermögen ist gleich $[\alpha]_D = + 23^0$. Mit Wasser, rascher mit Alkalien zersetzt er sich unter Abschei-

(1) Jahresber. f. 1874, 886. — (2) Jahresber. f. 1869, 758. — (3) Ebend.

dung eines amorphen Körpers, wahrscheinlich Mannitan. Mit überschüssigem Eisessig erhitzt geht er in Hexacetylmannit über, ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verändert ihn bei gewöhnlicher Temperatur nicht. — Mannit mit überschüssigem Acetylchlorür bei gewöhnlicher Temperatur behandelt gab einen Körper, der weniger Chlor enthielt als die Formel $C_6H_8O_6(C_2H_3O)_5Cl$ verlangt und der durch Umkrystallisiren aus Eisessig in vollständig chlorfreien Hexacetylmannit verwandelt wurde. Bouchardat beschreibt abermals Darstellung und Eigenschaften der von Ihm schon früher (1) mitgetheilten Brom- und Chlorhydrate des Mannits und Mannitans. Das *Mannitdichlorhydrat* fand Er klinorhombisch *krystallisirend,* mitunter mit einer hemiëdrischen Abstumpfung. Das *Drehungsvermögen* ist bei hemiëdrischen Krystallen $[\alpha]_D = -3{\cdot}75^0$, bei einem nicht sortirten Gemenge mit $= -3{\cdot}5$ bis $-3{\cdot}9^0$ gefunden worden. Diefsmal wird dieser Körper als in kaltem Wasser schwer löslich angeführt. Das *Mannitanmonochlorhydrat* zeigt eine Ablenkung von $[\alpha]_D = +18{\cdot}7^0$. Mit gesättigter Bromwasserstoffsäure erhitzt geht es in einen krystallisirten Körper über, der Brom und Chlor enthält, in Wasser wenig, besser löslich in Bromwasserstoffsäure ist. Salzsäure führt das Monochlorhydrat in Dichlorhydrat über. Mit Wasser zersetzt sich das erstere in Salzsäure und Mannitan, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +10{\cdot}4^0$ ist und durch Kochen mit Alkalien auf $+38$ bis 40^0 erhöht werden kann. Das *Drehungsvermögen* des *Mannitanmonochlorhydrats* wurde mit $[\alpha]_D = +22^0$, das einer ähnlichen, in Wasser aber unlöslichen Substanz höher gefunden, das des *Hexanitromannits* ist $+42{\cdot}2^0$, das verschiedener *Nitromannitane* ist sehr ungleich, so eines aus krystallisirtem Mannitan kaum merklich positiv, das aus amorphem $= +25^0$. Bouchardat weist nach, dafs Vignon's Mannit-Boraxlösung (2) kein blofses Gemenge, sondern eine chemische Verbindung sei, wie denn der Mannit überhaupt die Fähigkeit

(1) Jahresber. f. 1872, 778. — (2) Jahresber. f. 1874, 884.

besitze, Borate zu lösen, so Calcium und Baryumborat und dafs mit steigendem Boraxgehalt die Ablenkung wachse. In einer 3 m langen Schicht fand Er für eine reine Mannitlösung, die in 10 cbcm 1·5 g Mannit enthielt, $[\alpha]_D = - 0{\cdot}15^0$. Der *Mannit* ist also schwach *linksdrehend*, während Vignon aus Seinen Versuchen eine Rechtsdrehung berechnet hat.

Fileti (1) erhielt ein *Kupferglycosat*, indem Er eine Lösung von 2 Th. Glucose und 6 Th. Kaliumhydroxyd in 50 Th. Wasser unter Umschütteln und Vermeidung von Erwärmung mit Kupferacetatlösung vermischte, so lange der entstehende Niederschlag sich noch auflöste und hierauf in 200 cbcm Alkohol von 94 Proc. filtrirte. Der entstandene blaue Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet. So enthielt er noch immer etwas Alkali. Dem Kupfergehalte nach entsprach er der Formel $C_6H_6Cu_3O_6 + 2H_2O$. Dieses Kupferglycosat ist schön himmelblau, im feuchten Zustande leicht, trocken nicht zersetzlich, in Wasser mit blaugrüner Farbe löslich, verliert aber seine Löslichkeit nach einiger Zeit, oft schon während des Trocknens. Die wässerige Lösung gekocht zersetzt sich unter Abscheidung einer grünlich - flockigen Substanz und die prachtvoll blaugefärbte kalische Lösung läfst bei gelindem Erwärmen reichlich Kupferoxydul fallen. Trocken erhitzt zersetzt es sich unter Abscheidung von Kohle. Als das Kupferacetat durch Kupfersulfat ersetzt wurde, resultirte ein ähnlicher, doch weit mehr Kupfer enthaltender Körper (64·48 Proc., während der oben beschriebene 47·48 bis 47·66 enthielt).

Pockling ton (2) bringt in einer Beschreibung des *Rohrzuckers*, dessen Gewinnung u. s. w. nichts Neues.

E. J. Maumené (3) weist darauf hin, dafs der *Invertzucker* nur dann von übereinstimmenden Eigenschaften erhalten werden könne, wenn bei seiner Darstellung ganz genau dieselben Bedingungen, als gleiche Menge Wasser, Säure, gleiche Tempera-

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 28; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 441 (Corresp.). — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 746. — (3) Compt. rend. 80, 1139.

tur, Dauer der Einwirkung, beobachtet, und auch die ferneren Operationen als Neutralisation u. s. w. ganz gleich vorgenommen werden. Unter diesen Vorsichtsmafsregeln dargestellter Invertzucker wird nun durch die Einwirkung der Alkalien wieder verschieden verändert, wenn Natur und Menge des angewandten Alkalis, wenn vorzüglich die Temperatur verschieden ist. Doch selbst bei der gröfsten Vorsicht gelingt es nicht immer, Invertzucker desselben Drehungsvermögens zu erhalten. Maumené zieht aus dem Umstand, dafs bei der Inversion das ursprüngliche Drehungsvermögen gleich + 100 zu anfänglich — 38 bis 40 und dann wieder + 30 verändert wird, den Schlufs, dafs die gebildete Levulose, die die anfängliche Linksdrehung herbeiführte, im Lauf der Operation ihr Drehungsvermögen verliert, wodurch die Ablenkung nach links immer schwächer wird und endlich die rechtsdrehende Wirkung der Glucose deutlich zum Vorschein kommt. Diese Rechtsdrehung rührt nicht von reiner Glucose her, denn bei einem gewissen Punkte kann die in der Lösung enthaltene Glucose und Levulose wieder derart auf einander wirken, dafs die Ablenkung gleich 0 wird. Derselbe hält den Invertzucker für ein wechselndes Gemisch von Rechts- und Linkszucker und einer neutralen Zuckerart. Letztere stellte Er dar, indem 500 g weifser Honig mit 1 l Alkohol (90 Proc.) bei gelinder Wärme versetzt, die Masse fast auf Null abgekühlt wurde, wobei 116 cbcm eines fast ungefärbten schweren Niederschlages herausfielen, der in Wasser sich fast vollkommen löste und nicht ablenkend wirkte, erwärmt aber schwach nach rechts drehte. Mit Kalkmilch unter Abkühlung versetzt fiel ein Niederschlag heraus, der eine linksdrehende Zuckerart enthielt, während die Lösung rechtsdrehend wirkte. So erhielt er

aus 42·05 g des Syrups, der höchstens + 1° zeigte	berechnet für 16·35 g Syrup in 100 cbcm
28·00 g rechtsdrehenden Syrup, der +20·44° „	
19·2 g linksdrehenden Syrup, der — 118·87° „	

A. v. Grote und B. Tollens (1) haben ihre Arbeit über

(1) Ann. Chem. 175, 181.

die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Rohrzucker entstehende *Levulinsäure* (1) ausführlich veröffentlicht. Zur Darstellung derselben werden 400 g weifser Kandiszucker, 400 g reine concentrirte Schwefelsäure und 4·3 l Wasser in einem Kolben mit Rückflufskühler 8 Tage lang, am zweckmäfsigsten im Salzbade, erhitzt. Kürzeres Kochen liefert entschieden schlechtere Ausbeute. Die Wassermenge war bei einzelnen Darstellungen auch die 20fache von der der verwendeten Zuckermenge. Während des Kochens färbte sich die Flüssigkeit bald gelb und schieden sich allmählich schwarzbraune Massen ab. Nach beendeter Einwirkung wurde von der ausgeschiedenen Huminsubstanz abfiltrirt und die saure Flüssigkeit in der Wärme zuerst theilweise mit Bleiglätte, dann vollständig mit Kreide gesättigt. Kohlens. Baryt empfiehlt sich deshalb nicht zum Neutralisiren, weil er ein unkrystallisirbares Salz liefert. Bleioxyd wiederum kann allein nicht verwandt werden, da es die Schwefelsäure nicht vollständig bindet, es hat aber die angenehme Eigenschaft, färbende und schleimige Beimengungen niederzuschlagen. Die abgestumpfte Lösung wird vom Bodensatz getrennt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, zum dünnen Syrup verdampft, wobei sich noch Gyps abscheidet, dann mit dem 3 bis 4fachen Gewicht starken Alkohols vermischt, wobei sich ein krystallinisch-flockiger Niederschlag (A) abscheidet, endlich abgedampft. Nach einiger Zeit erstarrt der Syrup zu einer Krystallmasse von *levulins. Calcium*, die durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Krystallisiren aus Wasser ganz rein und weifs erhalten wird. Anfänglich wurde bei der Darstellung mit Baryumcarbonat mit oder ohne Bleioxyd gesättigt, eingedampft, mit Alkohol behandelt, der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt und die freie Säure mit Aether ausgezogen. Der letztere hinterläfst einen stark nach Ameisensäure riechenden Syrup, der mit Zinkoxyd gesättigt das Zinksalz gab, das durch Umkrystallisiren weiter gereinigt wurde. Dieses zweite

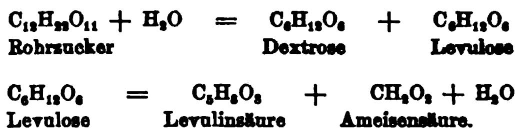
(1) Jahresber. f. 1878, 577.

Verfahren empfehlen Sie dort, wo es sich um Nachweisung geringer Menge von Levulinsäure handelt. Die freie *Levulinsäure* aus dem Kalksalz durch Oxalsäure, aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, erscheint im Wasserbade abgedampft als dicke, etwas gelbliche, stark saure, fast geruchlose Flüssigkeit, die nach dem Stehen über Schwefelsäure der Formel $C_5H_8O_3$ entspricht. Destillirt geht sie nahezu vollständig zwischen 260 und 270° über. In einer Kältemischung erstarrt sie völlig zu Eisessig ähnlichen grofsen Krystallblättern, die erst bei + 11° vollkommen flüssig werden. Die Säure löst sich in jedem Verhältnifs in Wasser, ist optisch völlig inactiv. Brom ist auf dieselbe ohne nennenswerthe Einwirkung. Mit dem 20fachen Gewicht 5procentiger Schwefelsäure drei Tage im Salzbade erhitzt färbt sie sich gelb, sondert aber sehr wenig Flocken aus. Die bei der Darstellung der Säure beträchtlich gebildete Huminsubstanz mufs deshalb wohl direct aus Levulose entstehen. Das *Zinksalz* $(C_5H_7O_3)_2Zn$ krystallisirt in silberglänzenden Nadeln oder Blättchen, welch letztere unter dem Mikroskop sich auch in Nädelchen auflösen. Es ist in Wasser und Alkohol besonders in der Wärme leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich; es bildet syrupdicke Lösungen. Das *Calciumsalz* $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2\,H_2O$ krystallisirt in seideglänzenden, oft centimeterlangen Nadeln, ist ebenfalls in Wasser sehr löslich und bildet syrupdicke Lösungen, die nur langsam Krystalle ansetzen. Es schmilzt bei 100°, verliert dabei den gröfsten Theil des Krystallwassers, vollständig entweicht dieses erst bei 130 bis 140°. Mitunter wurde ein Wassergehalt gefunden, der der Formel $(C_5H_7O_3)_2Ca + H_2O$ entsprach, Grote und Tollens lassen aber die Möglichkeit von Verunreinigungen offen. *Kaliumsalz* $C_5H_7O_3K$. Es wurde aus dem Silbersalz mit kohlens. Kali erhalten; die concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu warzigen Aggregaten von mikroskopischen Nadeln. Es zerfliefst an der Luft so leicht wie Chlorcalcium. Das *Silbersalz* $C_5H_7O_3Ag$ fällt als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen einer Levulinsäure-Salzlösung mit Silbernitrat heraus, aus kochender Lösung krystallisirt es in wohl ausgebildeten länglich-

sechsseitigen Täfelchen, deren 2 spitzere Winkel im Mittel 99·1°, deren 4 stumpfere Winkel im Durchschnitt 131·5° maſsen. Das Silbersalz erfordert bei 17° etwa 150 Th. Wasser zur Lösung. Das *Ammoniumsalz* bildet Nädelchen, das Baryumsalz wurde nur als nicht krystallisirbares Gummi erhalten. — Der weiter oben mit A bezeichnete Niederschlag, den Mulder (1) als *apoglucins. Kalk* beschrieb, erwies sich als ein Gemenge von Gyps und ameisens. Kalk, und entstand immer, mochte kürzer oder länger gekocht worden sein. Wurde, wie oben beschrieben, Bleiglätte zur Neutralisation verwandt, so war er heller, sonst dunkler gefärbt. Wurde mit Baryumcarbonat gesättigt, so wurde endlich Baryumformiat erhalten. Mulder's apoglucinsaurer Kalk hat demnach bestimmt Ameisensäure enthalten, hingegen dürfte seine freie Apoglucinsäure von letzterer wohl frei gewesen sein. — Auſser Levulinsäure und Ameisensäure (2) sowie Huminsubstanzen wurde, und zwar in den syrupösen Mutterlaugen des levulins. Kalkes, Traubenzucker erhalten und in wenig verminderter Menge, wenn selbst 8 Tage lang gekocht wurde. Als je 50 g Traubenzucker sowie Schwefelsäure mit 1000 g Wasser 4 Tage gekocht wurden, entstanden nur geringe Mengen von Humuskörpern, es konnten aber auf oben beschriebene Weise irgend erhebliche Mengen von Levulinsäure und Ameisensäure nicht erhalten werden. Stärke in gleicher Weise mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure und dem 20fachen Wasser durch 8 Tage gekocht, lieferte etwas Ameisensäure und eine Säure, deren Silbersalz mit dem der Levulinsäure wahrscheinlich identisch ist. Levulose wurde nicht, wohl aber das beim Kochen mit verdünnten Säuren dieselbe liefernde Inulin in ganz analoger Weise behandelt. Die Ausscheidung von Huminsubstanzen war eine sehr bedeutende, in der mit Kalk neutralisirten und wie bekannt weiter verarbeiteten Lösung wurde Ameisensäure und Levulinsäure gefunden. Aus Obigem ergiebt

(1) J. pr. Chem. **21**, 203. — (2) Aus 400 g Zucker dürften 20 g levulins. Kalk erhalten werden, von ameisens. Baryt wurde einmal 60 g etwas unreines Salz gewonnen.

sich, dafs die Bildung der Levulinsäure folgendermafsen verläuft:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
Rohrzucker — Dextrose — Levulose

$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$$
Levulose — Levulinsäure — Ameisensäure.

Grote und Tollens haben die Angabe Malaguti's (1), dafs Zucker mit Schwefelsäure bei Luftabschlufs gekocht keine Ameisensäure liefere, für unrichtig, dagegen die gegentheilige Behauptung Mulder's (2) bestätigt gefunden. Sie haben ferner die von Mulder dargestellten glucins. Salze untersucht und kamen zu dem Resultate, dafs dessen saurer glucins. Kalk identisch mit levulins. Calcium sei. Mulder's neutrales glucins. Calcium entsteht nicht bei Einwirkung von Kalkhydrat auf levulins. Calcium und wird durch Einwirkung des Aetzkalks auf den in der Mutterlauge des krystallisirten Kalksalzes enthaltenen Zucker gebildet, der bei dieser Operation vollkommen verschwindet. Sie haben Mulder's neutrales und saures glucins. Calcium dargestellt und analysirt und betrachten diese Verbindung als Kalksalze eines Kohlenhydrates der Formel $C_6H_{10}O_5$. Ersteres wäre $C_6H_8O_5Ca + H_2O$, letzteres $(C_6H_9O_5)_2Ca + 2H_2O$, zu welcher Formel die analogen Resultate Peligot's gut, weniger die Analysen Mulder's und Reichhardt's (3) passen. Für die Constitution der Levulinsäure halten Sie die zwei Möglichkeiten offen, dafs sie entweder eine Hydroxylgruppe enthält, und dann, da doppelte Bindungen zweier Kohlenstoffatome durch das Verhalten der Säure gegen Brom unwahrscheinlich werden, eine ringförmige Structur besitzt, wie sie Limpricht (4) für die Brenzschleimsäure vorschlug, oder eine Aceton- oder Aethylenoxydlagerung des Sauerstoffatoms besitzt, und im ersteren, wahrscheinlicheren Falle, ein Homologes der Brenztraubensäure ist.

(1) Ann. Chem. Pharm. 17, 52. — (2) J. pr. Chem. 21, 203. — (3) Jahresber. f. 1870, 848. — (4) Jahresber. f. 1869, 548; f. 1873, 601.

F. W. Homann (1) hat aus dem *Quercit*, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein *Pentacetat* $C_6H_7(O . C_2H_3O)_5$, durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure ein *Pentanitrat*, beide als amorphe Harze erhalten; das mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig erzeugte *Diacetat* $C_6H_7(OH)_3(O.C_2H_3O)_2$ ist ebenfalls amorph. Das Nitrat explodirt trocken erhitzt sehr heftig. In Folge dessen betrachtet Er den Quercit nicht als Analogon des Mannitans $\left(C_6H_8\begin{cases}O\\(OH)_4\end{cases}\right)$, sondern als fünfwerthigen Alkohol $C_6H_7(OH)_5$.

Ch. Martins (2) ventilirt die Frage, ob der *Ausflufs* des *Senegalgummi's* durch pflanzliche Parasiten des Genus Loranthus ausschliefslich bedingt, oder nur unterstützt werde, ohne dieselbe endgültig zu beantworten.

W. Kirchner und B. Tollens (3) haben den *Schleim* aus *Quittenkernen, Lein-* und *Flohsamen* untersucht. Zur Gewinnung desselben wurde das betreffende Material 4 Stunden mit Wasser digerirt, der entstehende zähe Schleim durch ein Haarsieb geschlagen, zum Kochen erhitzt, durch Leinen filtrirt, eingedampft, angesäuert und mit starkem Alkohol gefällt. Die herausfallende Masse wurde nacheinander mit angesäuertem, dann reinem Alkohol und wiederholt mit Aether behandelt, endlich über Schwefelsäure getrocknet. Der *Quittenschleim* war so gewonnen faserig, grauweifs, mit Wasser schwoll er auf, doch erst bei Zusatz von Kalilauge bildete er wieder einen Schleim. Er enthielt noch 4 bis 5 Proc. Asche, wesentlich aus Sand bestehend. Bei 100° getrocknet entsprach er der Formel $C_{18}H_{28}O_{14}$. Die beim Kochen mit $1^1/_4$ Proc. Schwefelsäure resultirenden Producte wurden derart bestimmt, dafs das Ungelöste bei 100° getrocknet als Cellulose in Rechnung gebracht, das Filtrat davon in zwei Theile getheilt wurde, in deren einem Zucker wie gewöhnlich, im zweiten Gummi plus Zucker durch Wägen des Ab-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1039. — (2) Compt. rend. 80, 607. — (3) Ann. Chem. 175, 205.

dampfungsrückstandes (nachdem die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat entfernt war) gefunden wurden. Bei verschiedenen Versuchen zeigte sich, dafs die Cellulose bald einen fast constant bleibenden Betrag annimmt, während mit fortgesetztem Kochen der Zuckergehalt zu, der von Gummi abnimmt. Der Zucker war rechts-, das Gummi fast immer stark links drehend. Der Rückstand, die Cellulose, zeigte mit Jod Braun-, mit Jod und Schwefelsäure unter dem Mikroskop gleichförmige Blaufärbung der ihn bildenden Häutchen, die Elementaranalyse zeigte aber einen gröfseren Gehalt an Kohlenstoff als der Cellulose $C_6H_{10}O_5$ entsprach. Mehr als die Hälfte desselben war in Kupferoxydammoniak löslich. — *Leinsamenschleim* entspricht gut der Formel $C_6H_{10}O_5$, gegen verdünnte kochende Schwefelsäure verhält er sich ganz so wie der Quittenschleim, nur ist er widerstandsfähiger. Der unlösliche Rückstand war hier sehr gering, Gummi und Zucker waren rechtsdrehend. — Ganz dasselbe gilt für den *Flohsamenschleim*. Kirchner und Tollens schliefsen aus ihren Versuchen, dafs die beschriebenen Schleimgattungen chemische Verbindungen von Cellulose und Gummi seien, denen keine der zwei Componenten in erheblicher Menge beigemengt ist.

E. Reichardt (1) hat ein neues Kohlenhydrat der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, das *Pararabin*, dargestellt. Hierzu wurden Möhren oder Runkelrüben zerrieben, geprefst, mit Wasser und Alkohol gewaschen, mit verdünntem Alkali von Arabinsäure befreit, der Rückstand wurde endlich mit einprocentiger Salzsäure zuerst mehrere Stunden digerirt und sodann zum Kochen erhitzt. Aus der abfiltrirten sauren Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Alkohol rasch eine flockig-gallertartige Masse heraus, die mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet als weifses, leicht zerreibliches Pulver erscheint, das mit Wasser ziemlich rasch zur Gallerte aufquillt, die auf Zusatz von Säure und beim Erwärmen sich löst. Alkalien sowie Alkohol fällen die Substanz sofort wieder aus; bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure konnte kein

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 807.

Zucker erhalten werden. Bei 100° getrocknet entspricht der Körper der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Mit Alkali längere Zeit erwärmt geht das *Pararabin* vollständig in die isomere *Arabinsäure* über. Es unterscheidet sich von letzterer dadurch, dafs es nicht sauer, sondern neutral reagirt, Carbonate nicht zersetzt, durch Alkalien aus saurer Lösung gefällt werden kann. Mit *Blei* giebt es eine *Verbindung* der Formel $C_{24}H_{42}PbO_{22}$, mit *Baryt* das Salz $(C_{12}H_{20}BaO_{11})_2 + 3H_2O$. Reichardt fand, dafs die chinesische Pflanzengallerte *Agar-Agar* nichts anderes als Pararabin sei. In frischen Rübenprefslingen fand Er, auf Trockensubstanz berechnet, 38·5 Proc. Arabinsäure und 54 Proc. Pararabin, die restlichen 7·5 Proc. bezeichnet er als unverdauliche Cellulose. Er bestätigt durchaus die Untersuchung von Scheibler über die *Arabinsäure* (1), mifst dem *Pararabin* dieselbe Wichtigkeit in den Rübensäften zu, wie jener, und findet schliefslich, dafs wie Scheibler in den Pflanzengeweben die Arabinsäure in sehr wechselnden Mengen traf, auch das Mengenverhältnifs zwischen diesen zwei Isomeren ein sehr verschiedenes, so dafs manchmal nur eines derselben nachweisbar ist.

G. Kühnemann (2) hat im kalt bereiteten alkoholischen (95 procent.) Auszug von *Malz, Rohrzucker,* eine Kupferlösung reducirende Zuckerart, und eine aus wässeriger Lösung mit Alkohol fällbare, mit Dextrin aber nicht identische Substanz nachgewiesen, aufserdem andere organische Substanzen, darunter eine Säure gefunden. Auch in gekeimtem Weizen fand Er *Rohrzucker.*

Maumené (3) behauptet, dafs *saure Salze,* besonders die Disulfate, mit *Rohrzucker*lösung gekocht die *Inversion* derselben nicht rascher einleiten, als es beim Kochen mit reinem Wasser geschehen würde. Ein geringer Ueberschufs von freier Säure invertirt aber in wenig Minuten.

(1) Jahresber. f. 1868, 482; f. 1873, 880. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 202. — (3) Compt. rend. 81, 107.

Nach Maumené (1) absorbirt ein l *Rübensaft* namhafte Mengen *Ozon*, ohne dafs der Zucker verändert wird, der Geruch des Ozons verschwindet und nur die Farbe des Saftes wird zerstört. Sobald aber bei weiterem Einleiten ozonirten Sauerstoffgases (enthaltend pro l 35 bis 36 mg Ozon) der Ozongeruch hervortritt, beginnt auch die Inversion.

U. Kreusler (2) bestreitet die Angaben Raoult's (3), nach denen reiner *Rohrzucker* bei *Abschlufs von Luft und Fermenten* durch Einwirkung des Lichtes *invertirt* werde. Als je 5, 10 und 20 g weifser, aus Alkohol umkrystallisirter Candis in 100 cbcm Wasser gelöst im luftfreien zugeschmolzenen Rohr 11 Monate directem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, konnte weder in diesen noch in sorgfältig vor Licht geschützten Präparaten die Spur eines Kupferlösung reducirenden Zuckers nachgewiesen werden, wohl aber, als die Rohre nicht vollständig luftfrei gemacht waren, und zwar in belichteten Rohren stärker als in dunkel gehaltenen. Die Rohre zeigten dann beim Oeffnen eine schwache Druckverminderung, und der Rohrinhalt wies, ohne dafs eine eigentliche Gährung eingetreten wäre, mikroskopische Pilze auf. Raoult dürfte demnach in Seinen Röhren ein völlständiges Vacuum nicht erzielt haben. Die invertirten Zuckerlösungen zeigten, den Effect des noch vorhandenen Rohrzuckers in Abzug gebracht, eine stärkere Linksdrehung, als der gewöhnlichen Inversion entsprechen würde.

G. Fleury (4) hat die *Inversion* des *Rohrzuckers* durch Säuren und Salze einer Untersuchung unterzogen. Beziehungen zwischen der Beschleunigung der Inversion und dem Molekulargewicht der angewandten Körper konnten nicht entdeckt werden. Salzsäure zeichnet sich durch ihre energische Wirkung aus, Arsensäure wirkt rascher als Phosphorsäure. Wirkt dieselbe Menge Säure auf verschiedene Zuckermengen ein, so ist die zur vollständigen Inversion nöthige Zeit innerhalb ziemlich weiter

(1) Compt. rend. 81, 107. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 93. — (3) Jahresber. f. 1871, 795. — (4) Compt. rend. 81, 823.

Grenzen gleich. Die Zeit wird aber immer kürzer, je mehr die Menge der Säure zunimmt. — Er drückt diese Beziehungen durch die Gleichung $I - y = [kf(a)]^{-x}$ aus, in der k ein von der Temperatur und der angewandten Säure abhängiger Coëfficient, f(a) eine Function des Säureverhältnisses ist. — Die Einwirkung von Kaliumhydrosulfat lehrte, dafs dasselbe in den Versuchslösungen nicht mehr als solches vorhanden sein konnte. Aluminiumsulfat verhält sich ähnlich, nur ist seine Zersetzung eine progressive; Essigsäurezusatz befördert dieselbe nicht. Ammoniumsulfat, sowie wahrscheinlich die meisten Ammonsalze werden nicht zersetzt, ebenso nicht neutrales Chininsulfat. Das totale Freiwerden einer schwachen Säure durch eine stärkere, z. B. Essigsäure durch Salzsäure, wird durch die Inactivität des entsprechenden Gemenges auf Rohrzucker in Uebereinstimmung mit den thermochemischen Untersuchungen Berthelot's bewiesen.

Nach L. Bondonneau (1) sind die *Calciumzuckercarbonate* (2) nichts anderes als Auflösungen von gelatinösem hydratischem Calciumcarbonat in Calciumsaccharatlösung. Beim Abkühlen lassen sie krystallinisches hydratisches Calciumcarbonat fallen.

J. M. Merrick (3) hat gefunden, dafs ein Gemenge von *Chlorkalk und schwefels. Thonerde,* wie es zum Entfärben dunkler Rohzuckerlösungen empfohlen wurde, den *Zuckergehalt* in erheblicher Weise *vermindere.* Die Menge des zerstörten Rohzuckers steht sowohl mit den angewandten Mengen des Bleichungsmittels, als auch mit dem Grad und der Dauer des angewandten Erwärmens in directem Verhältnisse. Merrick fand in zwei Versuchen, bei denen je 32·7 g Rohzucker von 83·5 Polarisationsgraden in 200 ccm H_2O gelöst mit 0·654 g respect. 1·308 g Chlorkalk und 1·3 g respect. 2 g schwefels. Thonerde vermengt, 15 Minuten bei 87° erwärmt und in 25 Minuten auf 22° abgekühlt wurden, die Polarisationsdifferenz mit 0·5, respect. 1·5 Proc.

(1) Bull. soc. chim. [2] 23, 100. — (2) Jahresber. f. 1871, 792; f. 1873, 881. — (3) Am. Chemist 5, 277.

Der Zuckergehalt blieb auch bei gröfseren Salzmengen unverändert, als nur auf 55° C. erhitzt und dann sehr rasch abgekühlt wurde.

H. Fudakowski (1) theilt mit, dafs die von Ihm vor längerer Zeit (2) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Milchzucker erhaltenen zwei neuen Zuckerarten je 6 C enthalten. Die endliche Mittheilung ihrer Eigenschaften, Oxydationsproducte u. s. w., darunter eine durch Einwirkung von Chlor erhaltene Säure, stellt Er in Aussicht.

J. Löwe (3) hat die Zusammensetzung des *Quercitrins* und des *Quercetins* einer Untersuchung unterzogen. Zur Darstellung des Quercitrins wurde Quercitrinrinde des Handels mit Weingeist erschöpft, der weingeistige Auszug abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die so erhaltene trübe Flüssigkeit so lange mit Aether geschüttelt, als die letzten Auszüge noch trübe waren. Der Rückstand der Aetherdestillation wird wiederholt in Weingeist aufgenommen und mit heifsem Wasser ausgefällt und endlich wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Quercitrin stellte lichtgelbe, glänzende Schüppchen dar, die nach längerem Trocknen über Schwefelsäure am Besten der Formel $C_{15}H_{16}O_9$ entsprachen. Ganz dieselbe Zusammensetzung besafs ein Product, das durch Fällen einer alkoholischen Quercitrinlösung mit etwas überschüssigem Aetzkali, Lösen des nach längerem Stehen bei Luftabschlufs entstandenen rothbraunen amorphen Niederschlages in kaltem Wasser und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde. In diesem Falle schied sich das Quercitrin aus der schwach schwefels. Lösung erst nach einigen Tagen in Gestalt tiefgelber derber rhombischer Krystalle ab, die auch wieder entstanden, als sie in heifsem Alkohol gelöst und mit heifsem Wasser herausgefällt wurden. Diese und die erst beschriebene Partie verlor bis 120° erhitzt über 5 Proc. Wasser, schmolz bei 130 bis 133° (4) zu einer gelben bis braun-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 599. — (2) Jahresber. f. 1866, 667. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 233. — (4) Der bisher meist angenommene Schmelzpunkt von 168° (Gmelin, 4. Aufl., 7, 2. Abth., 1400) ist nicht

gelben, dem Gerstenzucker ähnlichen Masse und entsprach dann der Formel $C_{15}H_{14}O_8$. *Bleisalze.* Eine weingeistige Quercitrinlösung in heifse überschüssige alkoholische Bleizuckerlösung getröpfelt läfst einen orangerothen, dem Morinblei ähnlichen Niederschlag fallen, der längere Zeit in der Flüssigkeit erhitzt, dann mit Weingeist heifs ausgewaschen und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}Pb_2O_9$ besafs. Ein hellgelbes Bleisalz entsteht, wenn umgekehrt das Bleisalz in überschüssige Quercitrinlösung gegossen wird, und besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}PbO_9$. Wird das über Schwefelsäure getrocknete Quercitrin mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr 8 bis 10 Tage lang auf 110° erhitzt, der entstandene gelbe Bodensatz von der fast farblosen Flüssigkeit abfiltrirt und letztere eingedampft, so enthält der in geringer Menge entstehende amorphe bittere braune Rückstand Spuren von Quercitrin; Zucker in Substanz konnte aber nicht nachgewiesen werden. Die Reaction mit Fehling'scher Lösung ist in solchen Fällen nach Löwe ganz unzuverlässig, da viele nicht definirbare Zersetzungsproducte Kupferlösung gleichfalls reduciren. Der in kaltem Wasser unlösliche Röhreninhalt giebt an heifses Wasser etwas unverändertes Quercitrin ab. Nach dem Lösen in heifsem Alkohol fällt er durch Hinzufügung von Wasser krystallinisch aus und entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_{15}H_{12}O_7$. Löwe sieht diese Substanz, die in weingeistiger Lösung mit etwas Bleizucker die orangerothe Quercetinreaction gab, als *Quercetin* an. In Folge dessen betrachtet er das *Quercitrin nicht* als *Glucosid* und erklärt die Bildung des Quercetins aus ersterem durch einfache Wasserabspaltung. Quercitrin (1) $C_{15}H_{16}O_9 = C_{15}H_{12}O_7 + 2 H_2O$. Das bei 130 bis 133° geschmolzene Quercitrin enthält nur 1 Mol. H_2O weniger als das über Schwefelsäure getrocknete und stünde seiner Zusammensetzung nach zwischen diesem und dem Quercetin. Löwe glaubt, dafs das Rutin (2), Ro-

richtig. Bei 168° erleidet das Quercitrin unter theilweiser Zersetzung einen Gewichtsverlust von 10 bis 12 Proc. — (1) Neben Schwefelsäure getrocknet. — (2) Jahresber. f. 1862, 496.

binin (1) u. dgl. Körper, die gleichfalls trocken destillirt Quercitin liefern, ebenso keine Glucoside sind und sich vom Quercitrin nur durch einen verschiedenen Wassergehalt unterscheiden.

F. Tiemann und C. Reimer (2) beobachteten bei der Darstellung von *Vanillinsäure* (3), dafs diese in fast theoretischer Menge entstehe, wenn die oxydirte Coniferinlösung vor dem Ausschütteln mit Aether angesäuert und 20 bis 30 Minuten auf 60 bis 70° erhitzt wird. Wird aber die oxydirte Coniferinlösung auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{15}$ des ursprünglichen Volums abdestillirt, der Rückstand sofort abgekühlt und angesäuert, so erstarrt er zu einem Brei von in Aether unlöslichen Krystallen, die aus *Zuckervanillinsëure* bestehen. Dieselben werden durch Schütteln mit Aether von Vanillinsäure befreit, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung mit Bleiacetat niedergeschlagen. Der dichte weifse Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, sodann wird erhitzt und filtrirt, wobei das Filtrat zu einem Brei feiner glänzender prismatischer Krystalle von *Zuckervanillinsäure* erstarrt. Diesem neuen Glucoside kommt die Formel $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$ zu (Vanillinsäure $C_8H_8O_4$ + Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ — Wasser H_2O). Das Krystallwasser entweicht rasch und vollständig bei 100°. Die trockene Substanz schmilzt bei 211 bis 212° (uncorr.); in einem Röhrchen erhitzt bräunt sie sich und es sublimirt Vanillinsäure. Letztere entsteht auch neben Traubenzucker, wenn die wässerige Glucosidlösung mit einigen Tropfen Säure kurze Zeit erhitzt oder mit Emulsin mehrere Tage hingestellt wird. Die Zuckervanillinsäure ist leicht in heifsem, schwieriger in kaltem Wasser löslich. Auch in Alkohol, nicht aber in Aether ist sie löslich. Sie reducirt die Fehling'sche Kupferlösung direct nicht, wohl aber nach kurzem Kochen mit Säuren. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen schwach gelb, mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaction, ihre

(1) Jahresber. f. 1861, 774; f. 1862, 498. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 515. — (3) Dieser Bericht, Säuren.

Salze sind mit Ausnahme des Bleisalzes leicht löslich in Wasser. Aus Vorstehendem ergiebt sich, dafs bei der Oxydation des Coniferins zunächst eine Glucosidsäure, die Zuckervanillinsäure, gebildet und diese erst bei längerem Erhitzen in saurer Lösung in Traubenzucker und Vanillinsäure gespalten wird. Eine dem Helicin analoge Verbindung, die aus Zuckervanillinaldehyd bestehen müfste, darzustellen, gelang nicht.

Tiemann und Reimer haben durch Einwirkung von Chamäleonlösung auf eine verdünnte Lösung von *Salicin* unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat eine schwach alkalische Flüssigkeit erhalten, die Fehling'sche Lösung nicht reducirte, in der Kälte angesäuert auch keine Salicylsäure abschied. Wurde dieselbe aber nach dem Ansäuren einige Minuten erhitzt, so krystallisirte nach dem Erkalten Salicylsäure heraus und die Mutterlauge von dieser enthielt Zucker. Die Oxydation des Salicins verläuft daher genau so wie beim Coniferin. Die entstehende *Zuckersalicylsäure* konnte bisher ihrer besonderen Leichtlöslichkeit in Wasser und leichten Zersetzbarkeit durch Säuren halber nicht rein dargestellt werden. — F. Tiemann und Nagajosi Nagai (1) erhielten die *Tetracetozuckervanillinsäure* $C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4 . O_9$ durch längeres Digeriren von Zuckervanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° und Fällen mit Wasser anfangs als Oel, später in zarten weifsen Nadeln von 181 bis 182° Schmelzpunkt, die fast nicht in kaltem, wenig in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in siedendem Alkohol löslich sind. In gleicher Weise wurde das *Tetracetoconiferin* $C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$ als weifser krystallinischer Niederschlag gewonnen, der bei 90° erweicht, bei 125 bis 126° zur klaren, nach dem Erkalten durchsichtig erstarrenden Masse schmilzt und gegen Lösungsmittel sich wie die vorige Verbindung charakterisirt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1140.

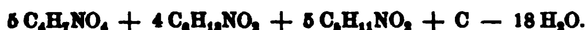
Eiweifskörper.

H. Endemann (1) liefert eine Zusammenstellung der seit 1870 über die *Eiweifskörper* ausgeführten Arbeiten.

P. Schützenberger (2) hat die Resultate von Untersuchungen über die *Constitution der Eiweifskörper* mitgetheilt. Coagulirtes feuchtes Albumin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt, spaltet sich in zwei dem Gewichte nach näherungsweise gleiche Theile; der eine unlösliche ist amorph, verhält sich in gewisser Beziehung wie die Amidosäuren, wird *Hemiproteïn* genannt und giebt bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelsäure neben Leucin und Tyrosin sowie deren Homologen eine neue Substanz, das *Hemiproteïdin*; der in der verdünnten Schwefelsäure gelöste Theil besteht der Hauptmasse nach aus einem amorphen, schwach sauren Körper, dem *Hemialbumin*. Schützenberger neigt zu der Ansicht hin, dafs bei der Coagulation des Albumins eine partielle Spaltung stattfinde. Durch andauernde Erhitzung der Eiweifskörper mit Barytwasser auf 160 bis 200° tritt endlich vollständige Spaltung ein und man erhält durchwegs krystallisirende Zersetzungsproducte, es wird dabei freies Ammoniak gebildet und es entsteht ein Niederschlag, welcher ein Gemenge von kohlens., oxals. und schwefligs. Baryt ist, während in der Lösung Tyrosin, Amidosäuren der Reihe $C_nH_{2n+1}NO_2$ (von n = 7 bis n = 3), *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure* und eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_7NO_4$, welche *Glutiminsäure* genannt wird, sowie eine kleine Menge eines *Celluloseamids* enthalten sind. Die Spaltung durch Hydratation geht in verschiedenen Phasen von Statten; so lange die in dem Eiweifs (das man als ein complexes Ureïd betrachten kann) die Harnstoffgruppe noch nicht zerstört ist, erhält man unkrystallisirbare Uebergangsproducte (Hemialbumin, Hemiproteïn, Hemiproteïdin u. s. w.). Wenn aber die Harnstoffgruppe vollständig zersetzt ist, gewinnen die Uebergangsproducte mehr

(1) Am. Chemist 6, 172. — (2) Chem. Centr. 1875, 614, 631, 648, 665, 681, 696; Bull. soc. chim. [2] 23, 161, 216, 242; 24, 2, 145; Compt. rend. 80, 232; 81, 1108.

oder weniger bestimmt die Eigenschaft zu krystallisiren, je nach dem Grade der fortgeschrittenen Spaltung (*Leucein*, *Leukoprotein*, *Glykoprotein*). Die Formeln des Eiweifses nach Abzug des Harnstoffes sowie die der verschiedenen amorphen und krystallisirbaren Uebergangsproducte stimmen sehr gut mit der Annahme seiner complexen Verbindung überein, welche Amidosäuren mit einer Säure x ($C_4H_7NO_4$) minus den Elementen des Wassers enthält. Zieht man von der für das Eiweifs angenommenen Formel $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}$ 2 Harnstoffmoleküle ab, so erhält man $C_{70}H_{106}N_{14}O_{20}$, eine Formel, welche man in folgender Weise zerlegen kann :



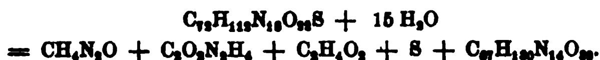
$$5\,C_4H_7NO_4 + 4\,C_6H_{13}NO_2 + 5\,C_9H_{11}NO_3 + C - 18\,H_2O.$$

Das einzelne Kohlenstoffatom ist dasjenige, welches sich in Form von Kohlenwasserstoff in sehr geringer Menge abscheidet. Die Resultate sind, was das Hühnereiweifs, Bluteiweifs, Caseïn, Blutfibrin und Hemiproteïn betrifft, nahezu identisch, das Caseïn liefert mehr Tyrosin, als das Albumin, das Blutfibrin steht zwischen den beiden. Das Amidogemenge des *Osseïns* besitzt eine abweichende Zusammensetzung. Die für die eigentlichen Eiweifskörper (Albumin, Caseïn u. s. w.) erhaltenen Zahlen lassen sich ausdrücken durch die Formeln $C_{68}H_{128}N_{14}O_{32}$ oder $C_{67}H_{130}N_{14}O_{32}$; diese Formeln verglichen mit der des Eiweifses $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ zeigen, dafs durch die Einwirkung des Barythydrates 2 Mol. Harnstoff, 1 Mol. Essigsäure und 1 Atom Schwefel eliminirt und 14 oder 15 Mol. Wasser gebunden worden sind.



$$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S + 14\,H_2O = 2\,CH_4N_2O + C_2H_4O_2 + S + C_{68}H_{128}N_{14}O_{32}.$$

Wenn man die Elimination von 1 Mol. Oxamid und 1 Mol. Harnstoff annimmt, so hat man :



$$C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S + 15\,H_2O$$
$$= CH_4N_2O + C_2O_2N_2H_4 + C_2H_4O_2 + S + C_{67}H_{130}N_{14}O_{32}.$$

Es läfst sich Angesichts der fast vollständigen Uebereinstimmung, welche die Amidogemenge der Haupteiweifskörper zeigen, annehmen, dafs diese Gemenge sowohl qualitativ als quantitativ identisch sind. Dadurch gelangt man zu dem Resultate, dafs die Eiweifskörper einen gemeinschaftlichen Kern haben, der für alle

die gleiche Constitution besitzt; die Differenzen der Eiweifskörper würden dann von der Natur und der Menge der mit diesen Kernen verbundenen secundären Substanzen abhängen. Damit würde die alte Proteïntheorie Mulder's wieder zur Geltung kommen.

W. Knop (1) hat die *Producte der Einwirkung von Brom auf Eiweifskörper* untersucht. Durch Einwirkung einer Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure bei 50° erhält Er das doppelte Gewicht der Eiweifskörper an gebromtem Product. Näher untersucht sind bisher nur die Producte des *Albumins* und zum Theile die des *Caseïns*. 100 g lufttrockenes Eiereiweifs übergiefst Er in einer Retorte mit der Lösung von 150 g Brom in 200 cbcm Salzsäure oder 100 bis 200 cbcm Bromwasserstoffsäure, läfst 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt dann 5 bis 6 Stunden im Wasserbade, wobei einige cbcm Brom abdestilliren und die Masse teigartig wird; nach Zugabe von 200 cbcm absoluten Alkohols wird im Wasserbade 4 bis 5 Stunden destillirt; es geht Bromäthyl und gebromter Alkohol über, Gasentwickelung findet nicht statt; weiter werden 1500 cbcm Wasser zugesetzt und platinirte Zinkstreifen in die Flüssigkeit gelegt; es scheidet sich etwas Fett und wenig Oxyleucinzink aus, diese werden abfiltrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet und mit 1500 cbcm siedenden absoluten Alkohols versetzt, wodurch sofort ein Zinksalz gefällt wird, während Bromammonium und das Salz einer stickstofffreien Säure gelöst bleiben. Das Zinksalz wurde untersucht, es wurde daraus das Kalksalz dargestellt, auch dieses untersucht und folgende Zusammensetzungen gefunden :

Zinksalz . . .	$C_{18}H_{27}Br_2N_3Zn_2O_{10}$
Kalksalz . . .	$C_{18}H_{27}Br_2N_3Ca_2O_{10}$
Säure wasserfrei . .	$C_{18}H_{27}Br_2N_3O_8$ (berechnet).

Die gebromte Säure nennt Knop *Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure,* sie enthält die Gruppen H_2O, NH_3, $C_6H_{12}BrNO_2 + O_2$

(1) Chem. Centr. 1875, 395, 411, 426.

(Bromoxyleucin) und $C_9H_{10}BrNO_3$ (Bromtyrosin); ihre Constitution erschlofs Er aus den durch längere Einwirkung von Ammoniak, sowie durch Kochen mit Barytwasser erhaltenen Zersetzungsproducten. Aus dem Caseïn wurde durch analoge Behandlung mit Brom eine ähnlich constituirte Säure erhalten, die aber um 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die aus dem Eiweifs entstandene. Knop nennt sie *Bromoxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure*, ihre Formel ist $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_7$. Von der bei der Einwirkung des Broms aus dem Eiweifs entstehenden stickstofffreien Säure, welche nach Ausfällen des Zinksalzes der Bromdioxyleucin-Ammon-Bromtyrosinsäure mit Alkohol in der alkoholischen Mutterlauge bleibt, wurde das Kalksalz dargestellt, es ergab die Zusammensetzung nach der Formel $C_5H_{14}Br_2Ca_2O_6 = (C_2H_6O)_2 + H_2Br_2 + (CaO)_2 + CO_2$. Aus den Zersetzungsproducten leitet Knop die Zusammensetzung des Eiweifses ab und giebt bezüglich dieser und der Zusammensetzung der neuen gebromten Säure folgende Zusammenstellung:

Schwefelfreies Eiweifs:		Wasserfreie gebromte Säure:	
Oxalsäurenitril	CN	Wasser	H_2O
Imidgruppe	NH	Ammoniak	NH_3
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	Bromdioxyleucin	$C_6H_{12}BrNO_2 + O_2$
Tyrosin	$C_9H_{11}NO_3$	Bromtyrosin	$C_9H_{10}BrNO_3$
	$C_{16}H_{26}N_4O_5$		$C_{15}H_{27}Br_2N_3O_8$.

Als Gründe für diese Gruppirung führt Knop namentlich die Uebereinstimmung der berechneten procentischen Zusammensetzung mit der für Eiweifs gefundenen und die zur Bromirung erforderliche Menge des Broms an, welche mit der berechneten gut stimmt. Das Ammoniak der bromirten Säure ist im Eiweifs als Imidgruppe und die Gruppe CN als Hälfte des Oxalsäurenitrils angenommen. Von dem Schwefelgehalt des Eiweifses meint Knop, dafs derselbe nicht constant, sondern wechselnd sei und dafs derselbe nicht in die Eiweifsformel aufzunehmen sei. Durch die Untersuchung eines bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten gebromten Eiweifses gelangt Knop zu folgender kleinsten Formel für das Eiweifs: $C_{64}H_{100}N_{16}O_{20}$; für das Caseïn stellt Er die Formel $C_{32}H_{50}N_8O_{10}$ auf.

A. Heynsius (1) hat Untersuchungen über die Einwirkung der Säuren, Alkalien und neutralen Salze auf die Eiweifskörper ausgeführt. Die Hauptergebnisse derselben sind : In dem Blutserum und im Hühnereiweifs existirt eine Eiweifsverbindung, welche schon bei niederer Temperatur zerlegt wird (dissociirt). Die *Alkalialbuminate* unterscheiden sich von einander nach der Concentration des angewandten Alkalis; das *Paraglobulin* ist identisch mit dem durch Einwirkung eines schwachen Alkali erhaltenen Albuminate. Die *Acidalbumine* unterscheiden sich von einander nach der Concentration der zu ihrer Darstellung verwendeten Säuren. Das experimentelle Beweismaterial für diese Sätze ist sehr umfangreich und mufs daher im Originale nachgesehen werden.

Al. Schmidt (2) unterwarf *Milch* der Dialyse, das *Caseïn* schied sich im Dialysator als feiner Niederschlag aus, es war unlöslich in Natronlauge, Essigsäure, sowie dem eingedampften Milchdiffusat, daher verändert. Läfst man die Dialyse nur 30 bis 36 Stunden dauern, so resultirt durch Filtriren der inneren Flüssigkeit eine neutral reagirende fast fettfreie Caseïnlösung, welche nur etwas Calcium- und Magnesiumphosphat enthält; aus dieser Lösung wird das Caseïn durch Ansäuren gefällt, die löslichen Salze haben daher keinen Antheil an der Lösung des Caseïns in der Milch. Bei längerer Dauer der Dialyse wird das Caseïn unlöslich, das Diffusat enthält etwas Eiweifs und eine stickstoffhaltige krystalloïde Substanz, welche Schmidt als das Lösungsmittel für das Caseïn, sowie für den phosphors. Kalk ansieht. Durch Essigsäure aus verdünnter Milch gefälltes, mit Wasser gewaschenes, in Natronlauge gelöstes, mit Aether entfettetes Caseïn gab bei der Dialyse eine neutral reagirende Flüssigkeit, aus welcher durch Ansäuern Caseïn gefällt wurde, welches sich in eingedampftem Milchdiffusat löste. Das Caseïn ist demnach im Wasser unlöslich, wird in der Milch durch gewisse stickstoffhaltige Körper in Lösung erhalten; durch spon-

(1) Arch. néerland. **10**, 1. — (2) N. Rep. Pharm. **24**, 315.

tane Säuerung der Milch gefälltes Caseïn löst sich in Milchdiffusat, durch *Lab* gefälltes dagegen nicht. Schmidt gewann aus der Milch ein *Ferment*, welches den Milchzucker in Milchsäure verwandelt und das daher an der *spontanen Milchgerinnung* wesentlichen Antheil hat. Die durch *Lab* bewirkte *Gerinnung* erfolgt auch in alkalischer Flüssigkeit, es ist daher die Säure nur ein gerinnungsbeförderndes Moment.

J. Mauthner (1) hat gefunden, dafs eine wässerige *Neurinlösung Blutfibrin zu einer klaren Flüssigkeit löst*, welche durch Zusatz von Alkohol keine Fällung erfährt, Bleizuckerlösung nicht schwärzt und aus der durch vorsichtigen Säurezusatz das Fibrin wieder gefällt wird. Coagulirtes Hühnereiweifs wird von Neurinlösung aufgelöst, frisches Hühnereiweifs mit Neurin versetzt kann lange Zeit zum Sieden erhitzt werden, ohne zu coaguliren.

M. Mercadante (2) fand, dafs sich *Calciumphosphat in Eiweifslösung löst*; ein Liter einer 7procentigen wässerigen Lösung von Eieralbumin löst gegen 3 g Phosphat auf. Mercadante schliefst daraus, dafs die Eiweifskörper auch im lebenden Organismus die Löslichkeit der Knochenerde begünstigen und findet dafür eine Erklärung, dafs das in der Wärme coagulirte Eiweifs mit Calciumphosphat innig gemengt sei.

G. Jones (3) entfärbt das rohe dunkel gefärbte *Serum-Albumin* durch Behandeln mit geringen Quantitäten von Wasserstoffhyperoxyd.

R. Maly (4) hat umfassende Untersuchungen über die *Peptone* angestellt; Er geht bei der Bereitung folgendermafsen vor. Trockenes gereinigtes *Fibrin* wird nach dem Quellen in verdünnter Salzsäure mit Pepsin verdaut, wozu 2 bis 3 Tage nöthig sind, dann mit Soda neutralisirt, aufgekocht, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Durch anhaltende Dialyse werden die Chloride entfernt, wobei immer etwas Pepton verloren geht; die dem Dialysator entnommene Peptonlösung wird, wenn nöthig, filtrirt,

(1) Ann. Chem. **175**, 178. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 311; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1857. — (3) Chem. News **32**, 8. — (4) J. pr. Chem. [2] **11**, 97.

eingeengt und mit Alkohol fractionirt gefällt. Die Peptonlösung giebt mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz eine Fällung, welche sich in Salzsäure und Salpetersäure löst; diese Reaction eignet sich daher nicht zur Unterscheidung von Eiweifskörpern. Als Mittel vieler Analysen verschiedener Peptonpräparate giebt Maly folgende Zahlen an:

Kohlenstoff	51·40	Proc.
Wasserstoff	6·95	"
Stickstoff	17·31	"

Maly stellt nach diesen Ergebnissen folgende zwei Sätze auf: 1. Unter Pepton oder Peptonen ist eine Substanz zu verstehen, die nicht ein Gemenge von Spaltungsproducten der eiweifsartigen Muttersubstanz ist, sondern die im Wesentlichen *einheitlicher* Natur ist und die durch Alkohol in Fractionen von völlig oder fast völlig gleichen Eigenschaften und Zusammensetzung zerlegt werden kann. 2. Das Pepton unterscheidet sich in seiner Elementarzusammensetzung nur wenig von der Muttersubstanz, keineswegs so weit, dafs es als ein durch weitergehende Veränderung entstandenes Zersetzungsproduct aufzufassen ist. Wahrscheinlich wird dadurch ferner, dafs das Pepton noch ein Körper ist von nahe derselben Molekulargewichtsgröfse, als das Eiweifs im weiteren Sinne und dafs es vielleicht nur die Elemente des Wassers sind, die es mehr als Eiweifs enthält; dafür liefse sich das Minus im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte gegenüber der Muttersubstanz anführen:

	Fibrin	Fibrinpepton	
Kohlenstoff	52·51	51·40	Proc.
Wasserstoff	6·98	6·95	"
Stickstoff	17·34	17·13	"

Um den Nährwerth des Peptons festzustellen, worüber die Meinungen bisher sehr getheilt waren, hat Maly an Tauben Fütterungsversuche mit aus Blutfibrin nach dem beschriebenen Verfahren dargestelltem Pepton angestellt; dabei wurde anstatt des Eiweifses der früher an die Tauben verabreichten Nahrung ausschliefslich dieses Pepton in äquivalenter Menge substituirt. Diese Fütterungsversuche führten unzweifelhaft zu dem Schlusse,

dafs das Pepton noch ein eiweifsersetzendes, ungespaltenes, für den Organismus werthvolles und verwerthbares Proteïnmolekül ist und dafs das Pepton ferner ein zu Eiweifs reconstruirbares, organisationsfähiges Verdauungsproduct ist.

Pflanzenchemie.

M. Micheli (1) liefert eine Zusammenstellung der während des Jahres 1874 gemachten *Fortschritte* in der *Pflanzenphysiologie*.

J. Ziegler (2) hat Beiträge zur Frage der *thermischen Vegetationsconstanten* geliefert.

A. de Candolle (3) hat eine Arbeit über die Beziehungen der *Temperatur* zur *Vegetation* veröffentlicht.

A. Mayer (4) beobachtete, dafs gewisse Fettpflanzen, wie *Bryophyllum calycinum, Crassula arborescens, Sempervirum, Cotyledon in kohlensäurefreier Atmosphäre Sauerstoff abscheiden,* wenn sie dem Lichte ausgesetzt werden; es wird jedenfalls eine in den Pflanzen enthaltene Säure reducirt und Sauerstoff ausgeschieden; bei mehreren Versuchen zeigte sich auch der Saft der Pflanzen nach der Sauerstoffabscheidung schwach alkalisch. Blätter von Bryophyllum und Crassula, so lange im Dunkeln gehalten, bis fast alle Stärke verschwunden war, wurden bei Kohlensäureabschlufs am Lichte wieder stärkereicher, woraus zu schliefsen ist, dafs die reductionsfähige Säure in diesem Falle in Kohlehydrat übergeht.

J. Boehm (5) hat durch Versuche über die *Respiration von Wasserpflanzen* gefunden, dafs bei der Respiration in atmosphärischer Luft weniger Sauerstoff verbraucht wird, als unter sonst gleichen Bedingungen von Landpflanzen und dafs in einer

(1) N. Arch. ph. nat. **52**, 106. — (2) Jahresber. d. Senkenberg. naturf. Ges. 1873 bis 1874. — (3) N. Arch. ph. nat. **53**, 257; **54**, 5. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1088. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 752.

sauerstofffreien indifferenten Atmosphäre Kohlensäure gebildet wird, jedoch in geringerer Menge, als unter sonst gleichen Verhältnissen von Landpflanzen. Todte Wasserpflanzen haben die Eigenschaft, Wasserstoffgas in erheblicher Menge zu absorbiren und eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung drängt zu der Ansicht, dafs dieselbe auf einem eigenthümlichen Gährungsprocesse beruhe. Bei Landpflanzen wurde eine solche Wasserstoffabsorption nicht beobachtet.

Ch. A. Cameron (1) bemerkt bezüglich der Versuche von G. Villes (2) über die *Assimilation* gewisser *stickstoffhaltiger Substanzen*, dafs Er schon 1857 mitgetheilt habe, Harnstoff sei für die Pflanzen nicht von derselben Wirkung, wie Ammoniak und dafs Cyankalium in geringen Mengen unschädlich für die Pflanzen sei, während Villes in dieser Hinsicht zu entgegengesetzten Resultaten gelangte.

Jul. Lehmann (3) hat durch Vegetationsversuche festgestellt, dafs einige Pflanzenarten zu ihrer normalen Entwickelung den Stickstoff nur als Salpetersäure verwerthen können, andere diefs aber nur in der zweiten Hälfte ihrer Vegetationszeit zu thun vermögen, während sie in der ersten Hälfte zum kräftigen Wachsthum des Ammoniaks bedürfen.

Grandeau (4) liefert eine Zusammenstellung der in den letzten Jahren über den *Ursprung des Stickstoffs der Pflanzen* ausgeführten Arbeiten, aus denen hervorgeht, dafs der Boden den Stickstoff der Atmosphäre nicht in eine für die Pflanze assimilirbare Form zu bringen vermag und dafs der im Boden enthaltene assimilirbare Stickstoff thierischen oder pflanzlichen Ursprungs ist.

J. Boehm (5) hat durch Versuche ermittelt, dafs die in den Keimblättern junger Pflanzen der *Kresse*, des *Rettigs* und des *Leins* auftretende *Stärke* kein directes, durch unmittelbare Zerlegung von Kohlensäure gebildetes Assimilationsproduct,

(1) Chem. News 31, 6. — (2) Jahresber. f. 1874, 894. — (3) Dingl. pol. J. 217, 230. — (4) Instit. 1875, 110. — (5) Chem. Centr. 1875, 202, 217, 233, 248.

sondern ein Umwandlungsproduct von bereits vorhandener Reservenahrung ist; als Beweise für die Richtigkeit dieser Behauptung führt Er folgende Versuchsresultate an : 1. Es erfolgt in den Cotylen der genannten Pflanzen auch Stärkebildung im Dunkeln. 2. In den Cotylen der im Dunkeln oder schwachen Tageslichte gezogenen Keimpflanzen wird der Stärkegehalt allerdings sehr gesteigert, wenn die Keimpflänzchen rechtzeitig vor vollendeter Keimung dem vollen Tages- oder directen Sonnenlichte ausgesetzt werden, diefs geschieht aber auch, wenn die Pflänzchen in kohlensäurefreier Luft insolirt werden. 3. Die Cotylen der auf feuchtem Filz im directen Sonnenlichte über Kalilauge cultivirten Keimpflanzen färben sich, rechtzeitig geerntet, mit Jod meist ganz schwarz. Dafs die Stärke in diesen Fällen nicht durch Assimilation der von den Versuchspflanzen exspirirten Kohlensäure vor deren Absorption durch Kali gebildet werden konnte, wird dadurch bewiesen, dafs die Rauchbildung, welche erfolgt, wenn grüne Blätter mit einer Phosphorkugel auf Platindraht in reinem Wasserstoff eingeschlossen, dem vollen Tages- oder directen Sonnenlichte ausgesetzt werden, allsogleich nach Einlafs von Kalilauge unterbleibt. 4. Keimblätter von Kresse- und Rettigpflänzchen, welche man im diffusen Tageslichte, durch dessen Intensität sie aber erwiesenermafsen zur Kohlensäurezerlegung nicht befähigt werden, gezogen hat, sind in gleichen Entwickelungsstadien viel stärkereicher, als im Dunkeln gezogene Schwesterpflanzen. 5. Bei Gaslicht können grüne Pflanzen Kohlensäure nicht zerlegen. Keimblätter von Kressepflänzchen, welche bei Gaslicht cultivirt wurden, werden, rechtzeitig gesammelt, mit Jod ganz schwarz. Die hypocotylen Stengel der im Gaslichte gezogenen Pflänzchen zeigen keine Spur einer Vergeilung, ja sie sind im Gegentheile kürzer, als bei gleich alten und bei annähernd gleicher Temperatur an einem südseitigen Fenster cultivirten. 6. Dafs die Cotylen der im Lichte gezogenen Keimpflanzen der Kresse und des Rettigs stärkereicher sind, als die der gleichzeitig bei gleicher Temperatur im Dunkeln gezogenen, ist offenbar durch die hemmende Wirkung des Lichtes auf die Zellwandbildung bedingt. Bei den

etiolirten Pflanzen wird das aus dem vorhandenen Oele gebildete Kohlehydrat in der Regel alsbald ganz oder theilweise als Baustoff verwendet, bei den im Lichte gezogenen hingegen vorläufig als Stärke deponirt. 7. Licht, welches zu schwach ist, um Chlorophyllbildung zu veranlassen, bewirkt schon heliotropische Krümmung. Die Lichtintensität, unter deren andauernder Einwirkung sich Keimpflanzen auf Kosten ihrer Reservestoffe habituell normal entwickeln können, ist geringer, als die zur Zerlegung von Kohlensäure durch grüne Blätter erforderliche.

Mercadante und Colosi (1) haben beobachtet, dafs *an den Wurzeln von Pflanzen keine Kohlensäureausscheidung* stattfinde, so lange dieselben als normal betrachtet werden müssen und dafs dieselbe erst erfolgt, wenn an der Wurzel wirklich Zersetzung ersichtlich wird. Sie schliefsen daraus, dafs die von den Blättern aufgenommene Kohlensäure zu der von den Wurzeln abgegebenen in keiner Beziehung stehe, dafs die etwa von den Wurzeln abgeschiedene Kohlensäure für die Löslichkeit der Bodenbestandtheile nicht in Betracht komme und dafs anderseits die organischen Bodenbestandtheile nicht in der Art auf die gelösten anorganischen einwirken, dafs letztere unlöslich und der Wurzelabsorption unzugänglich gemacht würden.

E. Pollacci (2) ist der Ansicht, dafs nicht nur Pilze, sondern alle Pflanzen während ihres Lebens *Wasserstoff ausathmen.* Dieser Wasserstoff soll beim Schwefeln der Weinstöcke Veranlassung zur Bildung von Schwefelwasserstoff geben, welcher das *Oïdium* tödtet.

F. Selmi (3) hat für *Schimmel* und auch für *gröfsere Schwämme* nachgewiesen, dafs sie Wasserstoff entwickeln, namentlich an der dem Lichte abgekehrten Seite; gewöhnlich wird der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft verbrannt und etwas von ihrem Stickstoff in Ammoniak übergeführt.

F. Sestini und G. del Torre (4) haben durch Unter-

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 82; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 442. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 451. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 906. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 907; Bull. soc. chim. [2] 24, 494.

suchung von verschimmeltem Milchserum, das mit Erde und Marmor gemengt war, gefunden, dafs durch den Schimmel der Stickstoffgehalt bedeutend vermehrt werde; ob eine Umwandlung des atmosphärischen Stickstoffs in Ammoniak stattfinde, lassen Sie unentschieden.

G. Missaghi (1) weist durch Versuche nach, dafs in der Luft, welche eine *Schimmel*-Vegetation umgiebt, kein *freier Wasserstoff* vorhanden ist und schliefst daraus, dafs bei der Schimmelvegetation kein Wasserstoff frei wird.

Müntz (2) hat beobachtet, dafs *Agaric. camp.* in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre nur Kohlensäure ausathmet, während in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in Stickstoff oder Kohlensäure, auch noch Wasserstoff abgeschieden wird; der Agaricus enthält dann auch Alkohol und Müntz nimmt an, dafs unter diesen Bedingungen der im Agaricus enthaltene Mannit unter Wasserstoffabscheidung in Glucose übergeht, welche weiter in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Dieselbe Wirkung auf den Mannit beobachtet Er auch für Bierhefe.

P. Champion und H. Pellet (3) ziehen aus einer Reihe von Aschenanalysen den Schlufs, dafs *Kali und Natron sich nach ihren chemischen Aequivalenten in den Pflanzen vertreten können.*

J. Boehm (4) theilt die folgenden Ergebnisse Seiner Untersuchungen über die *Function des Kalkes bei Keimpflanzen der Feuerbohne* mit : 1. Die in destillirtem Wasser gezogenen Keimpflanzen von *Phaseolus multiflorus* sterben vor dem völligen Verbrauche der Reservenahrung durch Verschrumpfung des Stengels, demselben Schicksale verfallen die Primordialblätter. 2. Dieses Absterben wird durch verschiedene Kalksalze (nicht durch Chlorcalcium) verhindert. 3. Der Kalk kann durch keine andere Base ersetzt werden, kohlens. Magnesia für sich wirkt schädlich. 4. Bohnenkeimpflanzen, welche gleichzeitig und in

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 419. — (2) Compt. rend. 80, 178. — (3) Compt. rend. 80, 1588. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 682.

denselben Gefäfsen in destillirtem Wasser gezogen werden, sterben in sehr verschiedenen Entwicklungsstadien. 5. Die Ursache dieses verschiedenen Absterbens ist eine individuelle, vermuthlich durch den verschiedenen Kalkgehalt der Samen bedingte. 6. Die Menge der Aschenbestandtheile der in destillirtem Wasser gezogenen Pflanzen ist nicht geringer, als die der gleichartigen Blätter der bei Kalkzufuhr cultivirten Schwesterpflanzen. 7. Der Kalk spielt bei der Umbildung der organischen Baustoffe in Formbestandtheile des Pflanzenleibes dieselbe wichtige Rolle, wie bei der Metamorphose der Knorpel in Knochen. 8. Der Kalk ist bei der Bildung von Stärke aus Kohlensäure völlig belanglos. 9. Bei den in destillirtem Wasser gezogenen Bohnenkeimlingen tritt eine Stockung der Stärkeleitung von den Cotylen zur Stengelspitze auf. 10. Die Rolle, welche der Kalk beim Transporte der Stärke aus den Reservekammern zu den natürlichen Verbrauchsstätten spielt, ist bisher räthselhaft.

A. Leclerc (1) hat durch Versuche über *Keimung* der Gerste festgestellt, dafs wenn die Samenkörner nicht einer Zersetzung unterliegen, sondern unter normalen Bedingungen den Keimprocefs durchmachen, keine Entwicklung von Stickstoff stattfindet; Déhérain und Landrin hatten das Gegentheil davon behauptet.

P. P. Déhérain (2) bemerkt, dafs in mancher Hinsicht die Gerste beim Keimen eine Ausnahme macht, hält aber für die anderen Samen die von Ihm und Landrin gemachten Angaben aufrecht.

A. Leclerc (3) kritisirt die Bemerkungen von Déhérain und stellt Seine für die Gerste gefundenen Versuchsresultate als richtig hin.

G. Missaghi (4) hat gefunden, dafs Samen, welche in einer feuchten Atmosphäre von Kohlensäure längere Zeit aufbewahrt bleiben, ihre *Keimfähigkeit* behalten.

(1) Compt. rend. **80**, 26; Ann. chim. phys. [5] **4**, 282. — (2) Compt. rend. **81**, 198. — (3) Compt. rend. **81**, 408. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 418.

Nach Versuchen von E. Heckel (1) *beschleunigt Bromcampher die Keimung,* während verdünnte Lösungen von bors., kiesels., arsenigs. und arsens. Alkalien dieselbe verzögern, einigermaßsen concentrirtere Lösungen dieser Körper aber die Samen tödten.

A. Vogel (2) hat beobachtet, daſs die *Keimung* von Kressensamen durch Befeuchtung mit Salicylsäurelösung verhindert wurde.

Popoff (3) untersuchte die Gase, welche sich aus dem Schlamme eines Straſsenablaufkanales entwickelten und fand dieselben vorwiegend aus Kohlensäure und Sumpfgas bestehend. Der Schlamm enthielt zahlreiche Pigmentbakterien, welche sich zusehends vermehrten. Die Temperatur in der gährenden Masse wurde immer höher gefunden, als die der umgebenden Luft. Es ist vorzugsweise die *Cellulose,* welche bei dieser *Gährung* das *Sumpfgas* liefert.

J. Jobst (4) stellte Versuche über die *Wirkung des stickstoffhaltigen Düngers* auf die *Mohnpflanze* an und fand, daſs Hofdünger auf Seinem Versuchsfelde ein Opium hervorbrachte, das 15·1 Proc. Morphin enthält, während durch Anwendung von schwefels. Ammoniak ein nur 13·07 Proc. Morphin enthaltendes Opium erzielt wurde.

W. Dankwortt (5) theilt die Ergebnisse einiger Arbeiten mit, welche unternommen wurden, um die *Ausbeute* an *Extracten* aus verschiedenen Pflanzenstoffen zu ermitteln. Es werden aus den betreffenden Droguen erhalten :

Extr.	Centaurei . . .	24	Proc.	Extr.	Hyosciam. . . .	8	Proc.
„	Chamomillae . .	25	„	„	Lign. Campechian.	11·5	„
„	Chin. fusc. frig. par.	12	„	„	Liquiritiae . . .	30	„
„	Colombo	10·5	„	„	Millefolii . . .	25	„
„	Conii	8	„	„	Myrrhae . . .	50	„
„	Digitalis	4	„	„	Pulsatillae . . .	4·5	„
„	Graminis	26	„	„	Quassiae	5	„

(1) Compt. rend. 80, 1170. — (2) N. Rep. Pharm. 24, 174. — (3) Dingl. pol. J. 216, 191; Arch. f. d. gesammte Physiologie 10, 113. — (4) N. Rep. Pharm. 24, 709. — (5) Arch. Pharm. [3] 6, 128.

Extr. Sabinae	23 Proc.	Extr. Stramonii	8 Proc.
„ Secal. corn. . . .	16 „	„ Valerianae . . .	24 „
„ Senegae	24 „		

A. Stutzer (1) liefs auf *Rohfaser* Salpetersäure und Schwefelsäure einwirken, um zu erfahren, ob Benzolverbindungen in derselben enthalten sind. Er erhielt in dem Producte der Einwirkung Bernsteinsäure, Oxalsäure, Korksäure; Benzolverbindungen waren aber nicht nachzuweisen.

E. Simon (2) ist der Ansicht, dafs stickstofffreie *Huminsäure* in Berührung mit Stickstoff dieses Gas absorbiren könne und dafs der absorbirte Stickstoff einen integrirenden Bestandtheil der Verbindung ausmache. Melsens hat Versuche angestellt, nach deren Ergebnissen nicht alle als Huminsubstanzen bezeichneten Körper die Fähigkeit besitzen, Stickstoff aufzunehmen. Nach Versuchen von Simon, die noch der Bestätigung bedürfen, soll die Huminsäure den gewöhnlichen phosphors. Kalk löslich machen, indem sie einen Theil der Phosphorsäure vertritt. Huminsäure und humins. Ammoniak diffundiren nicht durch Pergamentpapier, während diefs die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Huminsäure mit Leichtigkeit thun.

E. v. Gorup-Besanez (3) beobachtete, dafs das von Ihm (4) gefundene *Ferment der Wickensamen* auch pflanzliche Eiweifskörper verdaut. In den Lupinensamen konnte Er ein solches Ferment nicht auffinden.

C. Bender (5) erhielt bei der Untersuchung der *Aepfelgase* folgende Resultate : 1. Die Aepfel enthalten in ihrem Innern Stickstoff und Kohlensäure in wechselnden Mengen und nimmt mit dem Reifer-(morsch)werden die Kohlensäuremenge zu. 2. Der Stickstoffgehalt entstammt der atmosphärischen Luft, welche durch die Schale diffundirt. 3. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wird bei seinem Eintritte in den Apfel sofort zur Oxydation verwendet, so dafs das Gas der Aepfel keinen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 575. — (2) Instit. 1875, 183. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 118. — (4) Jahresber. f. 1874, 907. — (5) Ann. Chem. 178, 353; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 112.

Sauerstoff enthält. 4. Im Inneren des Apfels findet eine Gährung statt, bei welcher als gasförmiges Product Kohlensäure auftritt. Unreife Aepfel scheinen in allen erwähnten Beziehungen keine wesentliche Verschiedenheit zu zeigen.

C. Bender (1) fand bei zwei Analysen des Gases aus den Hülsen des *Blasenstrauches, Colutea arborescens L.*, folgende Werthe :

	I.	II.	
Kohlensäure	2·2	2·2	Proc.
Sauerstoff	18·7	19·2	„
Stickstoff	79·1	78·6	„

G. C. Wittstein (2) theilt die von J. Huber ausgeführte Untersuchung der *Asche* der *Rinde* von *Sambucus nigra* mit. Die lufttrockene Rinde verlor bei 110° 11·666 Proc. Wasser. Der Aschengehalt der bei 110° getrockneten Rinde wurde 11·717 Proc. gefunden. Die Analyse der Asche ergab :

Kali	13·956	Proc.
Natron	0·965	„
Kalk	30·924	„
Magnesia . . .	10·730	„
Thonerde . . .	0·250	„
Eisenoxyd . . .	0·350	„
Chlor	0·179	„
Schwefelsäure .	5·818	„
Phosphorsäure .	8·045	„
Kieselsäure . .	5·455	„
Kohlensäure . .	23·274	„
	99·946.	

R. Hornberger (3) untersuchte die Asche der Samen von *Lithospermum officinale*, welche 41·47 Proc. Asche lieferten; Er fand nach Abzug der Kohle und Kohlensäure für 100 Theile :

(1) Ann. Chem. 178, 361. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 394. — (3) Ann. Chem. 176, 85.

Eisenoxyd	0·28
Kalk	59·01
Magnesia	8·15
Kali	6·17
Natron	0·77
Schwefelsäureanhydrid .	0·77
Phosphorsäureanhydrid .	2·17
Kieselsäureanhydrid . .	27·68.

C. Mutschler (1) erhielt bei der Analyse der Asche von *Calamus Rotang* folgende Resultate :

Kieselerde	67·964	Proc.
Kalk	16·969	„
Magnesia	11·812	„
Kali	0·658	„
Natron	0·559	„
Eisenoxyd	0·383	„
Phosphorsäureanhydrid .	0·295	„
Schwefelsäureanhydrid . .	0·755	„

Fr. Hammerbacher (2) untersuchte die Asche des *Bambusrohres* und erhielt dabei folgende Resultate :

Kieselerde	28·264	Proc.
Kalk	4·481	„
Magnesia	6·569	„
Phosphors. Eisenoxyd . .	0·037	„
Kali	34·217	„
Natron	12·765	„
Chlor	2·062	„
Schwefelsäureanhydrid . .	10·705	„

M. Giraud (3) theilt die *schleimigen Substanzen* des Pflanzenreiches, welche in Wasser aufquellen, in drei Gruppen ein; in die erste Gruppe gehört das *Traganthgummi*, charakterisirt durch einen Körper, der Pectinsubstanzen liefert; in die zweite Gruppe gehören jene, die keine Pectinsubstanzen enthalten und durch selbst sehr verdünnte Säuren in Wasser unlöslich gemacht

(1) Ann. Chem. 176, 87. — (2) Ann. Chem. 176, 88. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 766; Compt. rend. 80, 477.

werden, ein Beispiel für diese Gruppe ist der *Quittenschleim*; in die dritte Gruppe gehören pectinfreie Schleimarten, welche durch verdünnte Säuuen nicht gefällt, aber durch Einwirkung derselben in der Wärme in Dextrin und Zucker umgewandelt werden. Alle diese Substanzen werden durch verdünnte Säuren in der Wärme in einen krystallisirbaren, nicht gährungsfähigen Zucker verwandelt, der also von der Glucose verschieden ist. Das *Traganthgummi* ist in kaltem Wasser schwer löslich, durch Behandeln mit siedendem Wasser während 24 Stunden wird es vollkommen löslich, es geht in *Pectin* über. Bei dreistündiger Behandlung mit 1 proc. Säure auf dem Wasserbade geht das Traganthgummi zum Theile ($^1/_{10}$) in Zucker, zum gröfseren Theile in Pectin über. Das Traganthgummi enthält demnach mehr als die Hälfte seines Gewichtes einer Pectinsubstanz, wahrscheinlich Fremy's Pectose. Giraud hat durch Behandlung des *Traganthgummi's* mit 1 proc. Salzsäure, Fällen mit Baryt und Zerlegen des Barytniederschlages mit Salzsäure 60 Proc. vom Gewichte des angewendeten Traganths an *Pectinsäure* erhalten, welche mit der von Fremy aus Früchten dargestellten in allen Eigenschaften übereinstimmt. Die quantitative Analyse des Traganthgummi's ergab :

Wasser	20	Proc.
Pectinverbindungen	60	"
Lösliches Gummi	8 bis 10	"
Cellulose	8	"
Stärke	2 bis 3	"
Mineralische Substanzen . . .	3	"
Stickstoffhaltige Körper . . .	Spuren.	

M. Mercadante (1) gelangt durch Versuche zu der Ansicht, dafs das *Gummi* in den Pflanzen nicht aus der Cellulose entstehe, sondern so wie Stärke, Gerbsäure und Cellulose ein Product der Ernährung sei.

F. Rhem (2) hat aus dem *ostindischen Gummi* fünf Bestandtheile ausgelesen : eine geringe Menge Gummiharz in kleinen

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 408. — (2) Dingl. pol. J. 216, 529.

gelblichen Körnern, unlöslich in Wasser, schmelzbar, wohlriechend; einige Stücke von weifsem bandförmigem Gummi, löslich in Wasser; etwas ganz unlösliches Gummi, wie es auch im *Senegalgummi* vorkommt; eine gröfsere Menge eines mit einem dünnen undurchsichtigen Häutchen überzogenen Gummi's von glänzendem Bruch, der innere Theil löslich, der äufsere unlöslich, und endlich eine bedeutende Quantität ganz reines, bernsteinfarbiges, in Wasser lösliches Gummi. Das indische Gummi zeichnet sich durch seinen aromatischen, weihrauchartigen Geruch aus. Frich bereiteter Schleim aus *Senegalgummi* und ostindischem Gummi sind kaum zu unterscheiden, nach wenigen Tagen wird der letztere gelatinös und ist dann als Verdickungsmittel unbrauchbar. Rhem schliefst, dafs das indische Gummi ein Gemenge von *Arabin*, *Bassorin* und *Cerasin* ist, während *Senegalgummi* nur *Arabin* enthält.

C. Barfoed (1) hat die Angaben Neubauer's (2) über das *Arabin* in allen wesentlichen Punkten bestätigt gefunden und fügt denselben nach Seinen Untersuchungen hinzu, dafs der Uebergang der löslichen *Arabinsäure* in unlösliche Arabinsäure *(Metagummisäure)* nicht nur von der Reinheit und dem Trockenheitszustande, sondern auch von der Art der Behandlung des verwendeten Gummi's bedingt sei; dieser Uebergang tritt leichter ein, wenn das Gummi im trockenen Zustande erwärmt wurde, bevor man es mit Salzsäure und Alkohol behandelt, schwieriger, wenn die Lösung des Gummi's vor der Behandlung mit Säure und Alkohol lange gestanden hat oder erwärmt worden war. Gummisäure, welche aus einer Gummilösung dargestellt ist, die 24 Stunden bei 100° gestanden hat, verliert erst ihre Löslichkeit, wenn sie auf 130° erwärmt wird.

K. Martins (3) hat durch Untersuchung mehrerer Zweige von *Acacia Verek* mit gummigen Ausschwitzungen gefunden, dafs die letzteren durch einen Parasiten, den Er *Loranthus senegalensis* nennt, bewirkt werden.

(1) J. pr. Chem. [2] **11**, 186. — (2) Jahresber. f. 1854, 624 und f. 1857, 495. — (3) N. Rep. Pharm. **24**, 607.

F. A. Hartsen (1) giebt zur Bereitung von *Chrysophyll* folgende Vorschrift. Die Blätter von *Mercurialis perennis, Ulmus campestris, Aesculus hippocastanum, Potamogeton* u. s. w. werden mit starkem Weingeist extrahirt, die weingeistige Tinctur zum freiwilligen Verdunsten des Weingeistes an einen kühlen Ort hingestellt; der nach einiger Zeit sich bildende Bodensatz wird mit Petroleumäther geschüttelt, wodurch viel Fett und Chlorophyll weggenommen wird; der in Petroleumäther unlösliche Rückstand liefert durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Weingeist reines Chrysophyll. Concentrirte Schwefelsäure färbt Chrysophyll schön blau. Hartsen hält das Chrysophyll nicht für einen Bestandtheil des *Chlorophylls,* giebt aber die Möglichkeit zu, daſs es mit Fremy's *Xanthophyll* identisch sei.

M. Mercadante (2) hat durch Versuche ermittelt, daſs das *Asparagin* im Pflanzenorganismus sich ebenso umwandeln könne, wie wir es im Laboratorium mittelst Gährung oder durch andere Mittel umwandeln können; Er ist der Ansicht, daſs das Asparagin sich nicht in eine Albuminsubstanz umwandeln könne, wohl aber diene das bei seiner Desamidirung sich entwickelnde Ammoniak zur Bildung von stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen.

F. A. Hartsen (3) erhielt eine *neue Substanz* aus *Hedera Helix,* indem Er die Blätter mit Weingeist extrahirt, von dem Extracte den Weingeist abdestillirt, den Rückstand mit Wasser anrührt und filtrirt; auf dem Filter bleibt ein Gemenge von Chlorophyll, Fett und der neuen Substanz; aus heiſsem Weingeist krystallisirt die letztere in Körnchen und kann durch Waschen mit Benzol und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden. Die Analyse ergab 63·44 Proc. Kohlenstoff, 10·4 Proc. Wasserstoff. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden 33 bis 38 Proc. Zucker gebildet, siedendes Wasser liefert 15·5 Proc. Zucker. Die Substanz ist

(1) Arch. Pharm. [3] 7, 136. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 187; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 823. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 299.

entweder ein Glycosid oder ein Gemenge von Zucker und einem Glycoside. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure wird neben Zucker eine in Blättchen krystallisirende Substanz erhalten, welche bei der Analyse 68·83 Proc. Kohlenstoff und 11·97 Proc. Wasserstoff ergab.

E. Schmidt (1) studirte einige Eigenschaften des *Aloïns*, welches Er aus *Barbados-Aloë* dargestellt hatte; Er erhielt es in schönen, gelben, geruchlosen, bitter schmeckenden Krystallen, welche Krystallwasser enthalten; nach Verlust des letzteren schmelzen sie bei 146° bis 148°. Die Analyse der trockenen Substanz ergab die Formel $C_{15}H_{16}O_7$; Stenhouse (2) hatte die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ aufgestellt, v. Sommaruga und Egger (3) haben für das *Aloïn* aus *Soccotrina-Aloë* $C_{15}H_{16}O_7$ gefunden. Durch Einwirkung von Bromwasser entstehen außer dem Tribromaloïn auch niederere Bromproducte; Einwirkung von Chlor liefert keinen einheitlichen Körper. Durch Einwirkung von Zinkstaub in der Hitze wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der im Wesentlichen aus *Methylanthracen* besteht; die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff ist so gering, daſs Schmidt das Aloïn nicht für einen directen Abkömmling desselben hält.

Aug. Husemann (4) kommt durch vergleichende Untersuchungen zu dem Resultate, daſs das von Ihm und Marmé (5) in dem *Lycium barbarum* aufgefundene *Lycin* mit dem von Scheibler (6) entdeckten *Betaïn* identisch ist.

E. Geiſsler (7) hat aus den Stengeln von *Solanum Dulcamara* den schon von Wittstein (8) beschriebenen Bitterstoff *Dulcamarin* dargestellt, durch Ammoniak daraus eine verunreinigende stickstoffhaltige Substanz entfernt, durch Verwandeln in eine Bleiverbindung und Zerlegen derselben mit Schwefelwasserstoff eine stickstofffreie reine Substanz erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{22}H_{34}O_{10}$ besitzt. Dieses Dulcamarin ist

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1275. — (2) Jahresber. f. 1850, 546. — (3) Jahresber. f. 1874, 899. — (4) Arch. Pharm. [3] 6, 216. — (5) Jahresber. f. 1863, 456 und f. 1864, 454. — (6) Jahresber. f. 1866, 484 und f. 1869, 659. — (7) Arch. Pharm. [3] 7, 289. — (8) Jahresber. f. 1852, 680.

amorph, schmeckt anfangs bitter, dann anhaltend süfs, löst sich in Alkohol und Essigäther, wird durch Bleiessig gefällt, wobei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{22}H_{32}PbO_{10} + 3H_2O$ und $C_{22}H_{32}PbO_{10} + 5H_2O$ erhalten werden. Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Dulcamarin gespalten in ein Harz *Dulcamaretin* von der Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_6$ und Zucker nach der Gleichung :



$$C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_{16}H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Die durch Ammoniak aus dem rohen Dulcamarin Wittstein's gefällte Substanz wurde mit negativem Resultate auf *Solanin* untersucht.

F. B. Power (1) reinigt das *Elaterin*, indem Er die alkoholische Lösung des rohen, Harz enthaltenden Präparates mit Petroleumäther schüttelt, welcher das Harz aufnimmt; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung wird dann das Elaterin in farblosen nadelförmigen Krystallen erhalten. Concentrirte Schwefelsäure färbt Elaterin sofort dunkelroth, auf Zusatz von chroms. Kalium geht die Farbe in Braun und dann in Lichtgrün über.

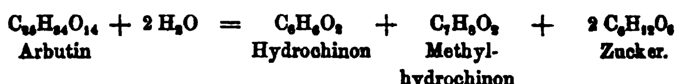
A. Glenard (2) bereitet reines *Emetin* auf folgende Art. Das wässerige Extract der *Ipecacuanhawurzel* wird mit Kalk im Ueberschufs versetzt, die Mischung mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt; die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen Krystalle von *salzs. Emetin*, welche durch Umkrystallisiren leicht rein und farblos zu erhalten sind; aus der Lösung des salzs. Emetins scheidet Ammoniak Emetin aus, doch bleibt ein Theil in Lösung, da Emetin eine wässerige Lösung des Chlorammoniums zu zerlegen vermag. Die Zusammensetzung des Emetins drückt Glenard durch die Formel $C_{30}H_{22}NO_4$ aus.

M. Duquesnel (3) erhielt das *bromwasserstoffs. Eserin* in nahezu farblosen Krystallen, welche sich gut aufbewahren lassen,

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 645. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 201; Compt. rend. **81**, 100. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 847.

eine farblose Lösung geben, die sich nicht so leicht zersetzt, wie die Lösungen anderer Eserinsalze und deshalb zu therapeutischen Zwecken sehr geeignet sind.

H. Hlasiwetz und J. Habermann (1) haben gefunden, dafs die von Kawalier (2) und Strecker (3) für das *Arbutin* bei der Analyse gefundenen Zahlen zu corrigiren sind, ferner, dafs die von Strecker für die Spaltung des *Arbutins* gegebene Gleichung, nach welcher 1 Mol. *Arbutin* unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in *Hydrochinon* und *Zucker* zerfällt, unrichtig ist, indem bei der Spaltung des *Arbutins* durch verdünnte Säuren sowie durch Emulsin neben *Hydrochinon* und *Zucker* noch *Methylhydrochinon* entsteht. Hlasiwetz und Habermann stellen für das *Arbutin* die Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ auf und geben für die Spaltung die folgende Gleichung :



$$\underset{\text{Arbutin}}{C_{25}H_{34}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Methylhydrochinon}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Der Schmelzpunkt des Hydrochinons wurde bei 169°, der des Methylhydrochinons bei 53° gefunden. Das durch Einwirken von Salpetersäure auf Arbutin erhaltene *Nitroarbutin* verliert bei 110° Wasser und entspricht dann in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{25}H_{30}(NO_2)_4O_{14} + 3^1/_2\,H_2O$.

E. von Gorup-Besanez (4) theilt mit, dafs nach vorläufigen Untersuchungen das *Ostruthin* kein Glycosid ist, dafs es beim Schmelzen mit Kali *Isobuttersäure* und zwei krystallisirbare Körper liefert, deren einer wahrscheinlich *Phloroglucin* ist.

G. Heut (5) erhielt aus dem *Peucedanin* durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge *Oroselon* und Ameisensäure, durch Schmelzen mit Kali neben diesen beiden Körpern noch *Resorcin* und Essigsäure; durch Kochen des Peucedanins mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Er Oroselon. Durch Einwirkung der Haloïde auf Peucedanin wurden keine für die weitere Unter-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 481; Ann. Chem. **177**, 334. — (2) Jahresber. f. 1852, 688. — (3) Jahresber. f. 1858, 526 und f. 1861, 772. — (4) N. Rep. Pharm. **24**, 117. — (5) Ann. Chem. **176**, 70.

suchung geeigneten Producte erhalten. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Peucedanin wurde *Nitropeucedanin* von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}(NO_2)O_3$ erhalten, gleichzeitig war etwas Trinitroresorcin und Oxalsäure entstanden. *Oxypeucedanin*, welches aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium einmal als Nebenproduct gewonnen wurde, konnte durch Natriumamalgam nicht in Peucedanin übergeführt werden. G. Heut schliefst sich bezüglich der Constitutionsformel für das Peucedanin nicht ganz den Ansichten von Hlasiwetz und Weidel (1) an.

B. Kreitmair (2) verarbeitete verschiedene Sorten von käuflichem und von selbst aus der Wurzel bereitetem *Ratanhiaextracte*, konnte aber nur aus einer Sorte von käuflichem amerikanischem Extract das von Ruge dargestellte *Ratanhin* erhalten; die Ausbeute betrug 0·7 Proc. Das reine, in blendend weifsen Nadeln krystallisirende Product gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ entsprechen, die Eigenschaften stimmten vollkommen mit den für das *Ratanhin* von Ruge, sowie von Gintl für das *Angelin* angegebenen. Wird Ratanhin mit wenig Wasser angerührt und tropfenweise Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich beim Erwärmen die Flüssigkeit nach einander rosenroth, rubinroth, dann blau und endlich grün, wobei zugleich rothe Fluorescenz auftritt.

J. Christophsohn (3) hat durch vergleichende Untersuchung gefunden, dafs in der Wurzel von *Saponaria officinalis*, von *Gypsophila Struthium*, der *Quillajarinde* und den Samen von *Agrostemma Githago* dasselbe *Saponin* enthalten ist; die aus den genannten Pflanzentheilen erhaltenen reinen Präparate zeigten bei der Elementaranalyse gleiche Zusammensetzung und gaben bei der Spaltung durch verdünnte Säuren relativ gleiche Mengen von *Sapogenin* und Zucker (4). Differenzen, welche bisher bei den Analysen des Saponins von verschiedenem Ursprunge vorkommen, sind demnach Verunreinigungen der Prä-

(1) Jahresber. f. 1874, 901. — (2) Ann. Chem. 176, 64. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 482, 481. — (4) Jahresber. f. 1861, 757.

parate zuzuschreiben. Christophsohn theilt noch die Resultate quantitativer Bestimmungen des Saponins in verschiedenen Droguen mit; dieselben sind einerseits durch Darstellung des *Saponinbaryts*, anderseits durch Spaltung mit Salzsäure und Wägen des *Sapogenins* ausgeführt. Nach diesen Bestimmungen enthalten :

Quillajarinde	8·51	bis	8·88	Proc.	Saponin.
Wurzel d. Gypsophila Struthium .	14·52	„	14·66	„	„
Samen von Agrostemma Githago .	6·54	„	6·80	„	„
Wurzel von Saponaria rubra . .	4·29	„	5·61	„	„

J. Christophsohn (1) untersuchte das aus der *Senegawurzel* dargestellte *Senegin*; Seine Resultate bestätigen die von Bolley (2) ausgesprochene Ansicht, dafs *Saponin* und *Senegin* identisch sind.

E. Pott (3) hat ermittelt, dafs der Gehalt an Stärkemehl bei den Kartoffeln mit der Gröfse der Knollen steigt und fällt.

Johnson (4) fand in *süfsen Kartoffeln* :

Wasser	73·39	Proc.
Stärke	15·06	„
Gummi	1·08	„
Zucker	6·86	„
Cellulose	0·98	„
Eiweifskörper . .	1·28	„
Fett	0·28	„
Asche	1·07	„

G. Kühnemann (5) hat durch Versuche festgestellt, dafs weder in der *normal gekeimten*, noch in der *ungekeimten Gerste* Dextrin enthalten ist, dafs beide Arten von Gerste jedoch krystallisirbaren Zucker enthalten und dafs in der ungekeimten Gerste eine linksdrehende, dextrinartige Substanz enthalten ist, die Er *Sinistrin* nennt.

C. Cossa (6) bestätigt die Angaben von Gorup-Besanez (7), dafs im *Wickensafte Asparagin* und *Leucin* ent-

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 508. — (2) Jahresber. f. 1854, 636. — (3) Dingl. pol. J. 217, 518. — (4) Am. Chemist 6, 106. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 387. — (6) Gazz. chim. ital. 1875, 314; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1357. — (7) Jahresber. f. 1874, 907.

halten sind. Bezüglich der 1/2 m lang gewordenen, im Lichte gewachsenen Wicken bestätigt Er die Angabe von Mercadante, dafs nämlich das Asparagin in Bernsteinsäure und in Aepfelsäure übergeführt sei.

P. Stefanelli (1) hat den mittleren *Stickstoffgehalt wurmstichiger Hülsenfrüchte* mit dem nicht angefressener verglichen; Er findet :

	Unbeschädigt	Wurmstichig
Erbsen	3·73	4·27 Proc.
Linsen	3·73	5·20 „
Bohnen	4·47	4·93 „

Auf Eiweifs berechnet :

	Unbeschädigt	Wurmstichig
Erbsen	23·86	27·25 Proc.
Linsen	23·86	33·21 „
Bohnen	28·52	31·50 „

Der höhere Eiweifsgehalt wurmstichiger Früchte findet darin seine Erklärung, dafs die Larven nur die Stärkemehlkörner aufnehmen; die angestochenen Früchte sind noch keimfähig.

M. Mercadante (2) liefs *Oxalis acetosella* und *Rumex*arten bei Ausschlufs von Kalisalzen in Schwefel wachsen, dem im ganzen etwa 11 Prom. Eisenoxyd, Nitrate, Phosphate, Sulfate und Silicate von Natron, Kalk und Magnesia zugesetzt waren. Die Pflanzen gelangten nicht zur Fructification, der Saft enthielt ein Achtel der Säure des Saftes normaler Pflanzen; neben Oxalsäure war auch Weinsäure vorhanden, Stärke und Zucker waren bedeutend vermindert.

P. Lagrange (3) empfiehlt, den *Rübensaft*, sowie die *Melasse* mit kohlens. Baryt und Aetzbaryt zu behandeln, um die Phosphorsäure zu entfernen, da für manche Zwecke, z. B. die Glasbereitung, die Phosphorsäure in der Pottasche schädlich ist. Der Aetzbaryt scheidet aus dem Rübensafte auch bedeutende Mengen organischer Stoffe ab.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 439. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 249; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1200. — (3) Compt. rend. 80, 397.

Js. Pierre (1) erhielt aus dem Safte der *Mahonia*-Früchte durch Gährung einen herb schmeckenden, 6·25 Proc. Alkohol enthaltenden Wein von sehr dunkler Farbe, der sich vielleicht zum Färben der Weine verwenden liefse.

M. Mercadante (2) hat Zucker- und Säuregehalt, sowie den Gaswechsel reifender *Pflaumen* untersucht. Die Säure ist namentlich Aepfelsäure. In der ersten Periode nehmen die Pflaumen im Tageslicht unter Sauerstoffabgabe Kohlensäure auf wie die Blätter, Säure und Zucker nehmen zu, indem sich gummöse Substanzen unter dem Einflufs der Säure umwandeln; in der zweiten Periode wird unter Sauerstoffaufnahme Kohlensäure abgegeben, der Zucker nimmt zu, die Säure nimmt ab, so dafs man annehmen könnte, der Zucker werde aus der Aepfelsäure gebildet. Der Vorgang in der zweiten Periode könnte in folgender Gleichung einen annähernden Ausdruck finden :



$$6\,C_4H_6O_5 + 12\,O = 12\,CO_2 + 6\,H_2O + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

A. Wynter Blyth (3) hat Seine (4) Untersuchungen über *Pfeffer* fortgesetzt. Er bestimmte in den gebräuchlichsten Handelssorten den Gehalt an Feuchtigkeit, Asche und salpeters. Salzen (auf Salpetersäure berechnet), alkoholischem und wässerigem Extract. Er erhielt folgende Resultate :

	Feuchtigkeit	Lösl. Asche	Gesammt-Asche	Salpetersäure	Alkohol. Extract	Wässerig. Extract
Penangpfeffer	9·581	2·212	4·189	0·0447	7·650	18·335 Proc.
Telicherrypfeffer	12·908	3·380	5·770	0·0886	7·896	16·500 „
Sumatrapfeffer	10·103	2·626	4·816	0·0656	6·450	17·500 „
Malabarpfeffer	10·548	3·458	5·195	0·03858	6·375	20·375 „
Trangpfeffer	11·664	2·538	4·775	0·1187	6·300	18·175 „

Für die Asche des Telicherrypfeffers wurde folgende Zusammensetzung gefunden :

(1) Compt. rend. 81, 1086. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 125; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 822. — (3) Chem. News 32, 140; Pharm. J. Trans. [3] 6, 303. — (4) Jahresber. f. 1874, 908.

Kali	24·380	Proc.
Natron	8·226	„
Magnesia	13·000	„
Kalk	11·600	„
Eisen	0·300	„
Phosphorsäure	8·470	„
Schwefelsäure	9·618	„
Chlor	7·570	„
Kohlensäure	14·000	„
Sand	6·530	„

H. Pocklington (1) hat drei Sorten von käuflichem *Pfeffer* untersucht; Er fand in denselben 50 bis 60 Proc. fremder Substanzen, mit denen der Pfeffer verfälscht war, dieselben bestanden aus Arrowroot, Reisstärke, Weizenmehl, Erbsenmehl und Hafermehl.

H. Vohl (2) macht darauf aufmerksam, dafs Er und H. Eulenberg (3) lange vor Krause (4) *Kohlenoxyd im Tabakrauche* nachgewiesen haben.

Nach E. Durrwell (5) wird die Asche guter *Tabak*sorten deshalb weifs, weil diese viel Kali- und Natronsalze enthalten, welche bei der Verbrennung sich aufblähen, die Fasern zerreifsen und daher eine vollständige Verbrennung veranlassen.

G. W. Wigner (6) hat neuerdings (7) *Thee*-Analysen ausgeführt und folgende Resultate erhalten :

	Gesammt-Asche	in Wasser lösl. Asche	in Salzsäure lösl. Asche	Kieselsäure	Kali
Mittelwerthe von 17 Sorten (8)	5·75	3·07	2·25	0·43	1·38
„ „ 13 „ (9)	5·80	3·44	2·04	0·32	1·39
„ „ 9 „ (10)	6·25	3·07	2·19	0·99	1·35.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 681. — (2) Dingl. pol. J. 215, 191. — (3) Jahresber. f. 1871, 821. — (4) Jahresber. f. 1874, 908. — (5) Bull. soc chim. [2] 24, 450. — (6) Chem. News 32, 166, 189, 235; Pharm. J. Trans [3] 6, 261, 281, 402. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1874, 909. — (8) Ordinäre Sorten aus Originalkisten. — (9) Feine Sorten aus Originalkisten. — (10) Genuine Capers.

In 24 verschiedenen Theesorten wurde die Menge des wässerigen Extractes bestimmt und im Mittel 35·79 Proc. erhalten; dieses Extract liefert 4·63 Proc. Asche. Der Gehalt an Gerbsäure wurde sehr variabel gefunden. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurden gefunden für :

grünen Thee		3·76 Proc.
schwarzen Thee		3·26 „
Assam-	„	3·64 „
Caper-	„	3·32 „
Assam-	„	3·88 „

mit Wasser ausgelaugten

Thee	3·80 Proc.

Die Aschen von schwarzem und grünem Thee enthielten :

	Asche von schwarzem Thee	Asche von grünem Thee
Kali	30·92	28·42 Proc.
Natron	1·68	2·08 „
Schwefelsäure	4·88	5·66 „
Kohlensäure	11·60	6·43 „
Kieselsäure	1·70	7·50 „
Gasammtmenge des im Wasser löslichen Theils	57·00	52·85 „

Petrik (1) hat in einigen *Thee*sorten den Theeïngehalt bestimmt :

Kaisow Congon gab	2·4	Proc. Theeïn
„ „ „	1·7	„ „
„ „ „	1·5	„ „
Finest Gunpowder gab	1·4	„ „
„ Mayune Gunpowder gab	2·1	„ „
„ Souchong gab	2·12	„ „
Theestaub (10·8 Proc. Asche) gab	1·46	„ „

J. R. Jackson (2) giebt eine Zusammenstellung der Ansichten über die Abstammung der *Vanille* und beschreibt das Verfahren beim Einsammeln und Trocknen der Schoten.

(1) Dingl. pol. J. 218, 220. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 885.

Flückiger (1) hat 12 Sorten von *Opium* analysirt und folgende Resultate erhalten :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Aether. Extract	24·2	21·7	22·0	20·6	14·1	17.4
Rohes Narcotin	10·0	9·0	8·5	7·6	7·6	8·0
Wachs	14·2	12·7	13·5	13·0	6·5	9·4
Reines Narcotin	4·0	6·1	5·5	4·5	4·7	3·1
Rohes Morphin	11·2	11·2	14·1	10·6	14·4	—
Reines Morphin	8·6	4·3	3·5	4·6	6·1	3·8
	VII.	VIII.	IX.	X.	*XI.	XII*)
Aether. Extract	20·4	—	25·0	23·7	13·1	23·6
Rohes Narcotin	9·7	—	10·2	12·2	9·3	11·6
Wachs	10·7	—	14·3	11·5	8·3	12·0
Reines Narcotin	5·4	7·7	6·4	8·7	6·0	8·1
Rohes Morphin	—	—	—	—	—	—
Reines Morphin	3·2	6·07	7·1	5·8	4·3	8·3.

*) I. Patna-Opium. — II. Indisches Opium von 1852 bis 1853. — III. Abkari-Opium. — IV. Behar-Opium. — V. Malwa-Opium. — VI. Sind-Opium. — VII. Hyderabad-Opium. — VIII. Opium von Candeish. — IX. Persisches Opium 1872. — X. Egyptisches Opium. — XI. Opium von Playfond, Suffolk, 1823. — XII. Englisches Opium 1859.

T. H. Bateman (2) macht Mittheilungen über das *Opium*-rauchen in China und über den Opiumhandel.

Small (3) theilt mit, daſs auf Mauritius unter den dort angepflanzten *Cinchona*-Arten am besten *Cinchona succirubra* gedeiht. Die Analyse der Rinde von einem solchen Baume ergab :

	I.	II.	III.	IV.	V*).	
Chinin	12·40	13·80	11·50	15·05	11·30	Prom.
Chinidin	7·74	8·16	6·39	9·07	9·07	„
Cinchonin	8·52	10·28	7·35	9·16	12·52	„
	28·66	32·24	25·24	33·28	32·89	„

*) I. Mittelsorte. — II. Aeltere Rinde. — III. Jüngere Rinde. — IV. Aeltere Rinde ohne Bast. — V. Bast.

J. Jobst und O. Hesse (4) haben die von dem auf den Philippinen wachsenden Waldbaume *Echites scholaris* L. (nach

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 845. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 906. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 21. — (4) Ann. Chem. 178, 49; Pharm. J. Trans. [3] 6, 142.

R. Brown *Alstonia scholaris*) stammende *Ditarinde* untersucht. Sie fanden darin aufser Wasser, anorganischen Stoffen und Holzfaser in beträchtlicher Menge oxals. Kalk, eine braune ölige Säure, durch Bleizucker fällbar, eine krystallisirbare, gleichfalls durch Bleizucker fällbare Säure, eine gelblichbraune, flockige, durch Bleiessig fällbare Substanz, etwa 0·02 Proc. von einem Alkaloïd, das Sie *Ditamin* nennen, eine andere Substanz in etwas gröfserer Menge, deren Natur als Alkaloïd noch nicht sicher ermittelt ist und endlich 2·95 Proc. fettig-harzige Substanzen. Das Gemenge der letzteren wurde zerlegt in *Echikautschin* $C_{25}H_{40}O_2$, *Echicerin* $C_{30}H_{48}O_2$, *Echitin* $C_{32}H_{52}O_2$, *Echiteïn* $C_{42}H_{70}O_2$ und *Echiretin* $C_{35}H_{56}O_2$, sowie ein nicht näher untersuchtes Harz. Das von v. Gorup-Besanez aus dem *Ditaïn* Gruppe's abgeschiedene Alkaloïd ist gewifs mit dem Ditamin identisch.

J. Jobst (1) fand in der *Cotorinde* einen in schönen Prismen krystallisirenden Körper von dem eigenthümlichen beifsenden Geschmacke der Rinde, welcher auch wahrscheinlich ihre therapeutische Wirkung bedingt.

G. C. Wittstein (2) fand in der *Cotorinde* ein blafsgelbes ätherisches Oel von aromatischem Geruche und pfefferartigem Geschmacke, ein flüchtiges, häringartig riechendes Alkaloïd, ein in Ammoniak und alkalischen Laugen lösliches Weichharz, ein dunkelbraunes, in Alkalien lösliches Hartharz, Stärkemehl, Gummi, Zucker, Oxalsäure, Gerbsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Essigsäure und 1·18 Proc. beim Verbrennen zurückbleibende Asche, welche der Hauptmenge nach aus kohlens. Kalk besteht. C. Harz (3) liefert Beiträge zur Anatomie der Cotorinde und v. Gietl (4) hat Versuche über die medicinische Wirksamkeit der Cotorinde angestellt.

P. Wells (5) empfiehlt zur Bereitung eines haltbaren *Liquor Sennae*, die Folia Sennae mit einem Gemenge von 3 Th.

(1) N. Rep. Pharm. 24, 722. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 219; Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 673. — (3) Daselbst, 214. — (4) Daselbst, 221. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 5, 886.

Weingeist und 13 Th. Wasser nebst etwas kohlens. Kalium während einer Woche bei gewöhnlicher Temperatur zu extrahiren.

C. Husson (1) untersuchte die *Einwirkung von Jod auf Rhabarber*; Er fand, daſs verschiedene Sorten der Wurzel verschiedene Jodmengen aufnehmen, bevor die Gegenwart von freiem Jod durch Stärke angezeigt wird und zwar braucht eine bessere Sorte mehr Jod, als eine geringere. Husson empfiehlt das Verhalten des Jods gegen Rhabarber zur Darstellung jodhaltiger Arzneimittel zu verwenden, z. B. zur Darstellung eines *jodhaltigen Rhabarbersyrups*.

C. Brimmer (2) hat die von A. Buchner (3) begonnene Untersuchung der *Angelicawurzel* wieder aufgenommen; Er fand, daſs das *Angelicin* identisch mit dem *Hydrocarotin* ist, daſs der in der Angelicawurzel vorkommende Zucker als reiner Rohrzucker zu betrachten ist und daſs als Zerlegungsproducte des *Angelicaharzes* durch schmelzendes Kali erhalten werden: *Resorcin*, *Protocatechusäure*, flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Essigsäure.

C. Schneider (4) hat vergleichende Untersuchungen über die einzelnen Theile der *Senegawurzel* angestellt; Er sonderte dieselbe in a. 6·4 Proc. Fibrillen, b. 12·8 Proc. federkieldicke Wurzeln, c. 34·933 Proc. Wurzelköpfe, d. 45·866 Proc. mittelstarke Wurzeln (2 bis 3 mm Durchmesser) und fand für:

	a.	b.	c.	d.	
Extract	1·696	3·848	10·08	15·851	Proc.
Senegin	0·157	0·1162	0·2528	0·5199	„
Fett, Harz u. s. w.	0·0481	0·0884	0·3122	0·2976	„

Der groſse Senegingehalt der Fibrillen wird durch die verhältniſsmäſsig groſse Rindenmenge derselben erklärt, in welcher die Hauptmenge des Senegins enthalten ist.

Ed. Marquis (5) bestimmte in verschiedenen *Smilax-*

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 950. — (2) N. Rep. Pharm. 24, 641. — (3) Buchner's Rep. Pharm. [2] 26, 145. — (4) Arch. Pharm. [3] 7, 395. — (5) Arch. Pharm. [3] 6, 331.

sorten den Gehalt an Feuchtigkeit, *Smilacin*, Schleim, Stärke, Zucker, Asche und die Ausbeute an wässerigem und weingeistigem Extract. Wenn der Werth der *Sarsaparille* nach dem Gehalte an Smilacin beurtheilt wird, so verdienen die Veracruzsorte und die Sorte von Jamaica nach den Untersuchungen von Marquis vor anderen Sorten den Vorzug.

C. v. Schroff senior (1) hat durch Versuche festgestellt, dafs die giftige oder nicht giftige Beschaffenheit bei *Aconitum* nicht von besonderen örtlichen Verhältnissen, sondern vielmehr von der besonderen Species abhängig ist.

Schmiedeberg (2) hat ausführliche Untersuchungen über die pharmakologisch wirksamen Bestandtheile der *Digitalis purpurea* angestellt. Aus dem käuflichen *Digitalin* erhielt Er drei Substanzen : *Digitonin*, $C_{31}H_{52}O_{17}$, *Digitalin* $C_5H_8O_2$ und *Digitaleïn*, ferner aus den Blättern von Digitalis das *Digitoxin* $C_{21}H_{33}O_7$. *Digitonin* liefert als Spaltungsproducte : *Digitoresin*, *Digitoneïn*, *Digitogenin* und *Paradigitogenin*; *Digitalin* liefert *Digitaliresin*; *Digitaleïn* liefert ebenfalls *Digitaliresin*; *Digitoxin* liefert *Toxiresin*. Das Detail der Darstellung dieser Körper, sowie ihrer Reactionen und physiologischen Wirkungen mufs im Originale nachgesehen werden.

G. C. Wittstein (3) hält den wirksamen Körper im *Lolium temulentum* für einen indifferenten Bitterstoff; ähnliches wurde schon früher von H. Ludwig und L. Stahl (4) ausgesprochen.

Ch. L. Mitschell (5) veröffentlicht eine gröfsere Arbeit über *Veratrum album*, *Veratrum viride* und *Veratrum Sabadilla*; nebst der chemischen Untersuchung ist auch das Botanische und das Physiologische genau erörtert. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind : Bullock's *Viridin* ist mit *Jervin* identisch; im Veratrum album existirt ein von *Veratrin* und *Veratroïdin* verschiedenes Alkaloïd, das Er *Veratralbin* nennt; das reine, von

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 491. — (2) Arch. f. exper. Patholog. u. Pharmakolog. 1874, 16; N. Rep. Pharm. **24**, 89; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 741. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 609. — (4) Jahresber. f. 1864, 611. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 768, 785, 847, 867, 886.

Veratralbin vollständig freie *Harz* von *Veratrum album* besitzt nahezu keine Wirksamkeit; *Jervin* ist in den Sabadillasamen nicht enthalten; *Jervin* und *Sabadillin* sind wahrscheinlich nicht identisch; Couerbe's *Veratrin* ist ein Gemenge von Harz und Veratrin.

A. W. Gerrard (1) empfiehlt, das *Mutterkorn* in gut verschlossenen Flaschen, die ein Stück Kalk in Musselin eingehüllt enthalten, aufzubewahren, da es bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit leicht verdirbt. Die Bereitung des Extractes nimmt Er durch Maceriren des Mutterkornes mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vor.

R. Buchheim (2) fand in dem wässerigen Extracte des *Mutterkorns* Milchsäure, Trimethylamin, Leucin und eine dem thierischen Leim ähnliche Substanz, welche durch Gerbsäure, durch Phenol, durch Chlor, sowie durch concentrirte Chlorkalklösung gefällt wird; diese Substanz, welche Er als ein Umwandlungsproduct des Roggenklebers ansieht, zeigt die dem Mutterkorn eigenthümlichen Wirkungen auf den thierischen Organismus.

A. Buttlerow (3) fand in dem *Milchsafte* von *Cynactum acutum*, welches an den Ufern des Amu-Daria wächst und von dortigen Bewohnern als eine für die Kamele giftige Pflanze angesehen wird, Chlorkalium und einen krystallisirten Körper, welcher annähernd der Formel $C_{15}H_{24}O$ entspricht; einen giftigen Bestandtheil konnte Er nicht daraus erhalten.

Latour und P. Cazeneuve (4) fanden in dem Holz von *Anacardium occidentale Catechin.*

St. Martin (5) beschreibt die unter dem Namen *Tayuya* in Brasilien gegen Syphilis verwendete Wurzel einer nicht genauer bekannten Cucurbitacee. Er fand bei der chemischen Untersuchung in der Wurzel ein grünes Harz, ein citrongelbes Fett, einen bitter und stark aromatisch schmeckenden

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 805. — (2) Arch. Pharm. [3] **7**, 32; N. Rep. Pharm. **24**, 321. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1684. — (4) Bull. soc. chim. [2] **24**, 118. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 401.

Extractivstoff, Gerbsäure, Schleim, Glucose, Stärke, ein ätherisches Oel, Magnesia, Kalk, Eisen, Kali und Cellulose.

H. Baillon (1) hat Versuche über die *Aufnahme des Saftes von Phytolacca decandra* durch die Wurzeln der Pflanzen angestellt und ist dadurch zu dem Resultate gelangt, daſs der Farbstoff in dem Safte nicht suspendirt, sondern gelöst ist.

B. Corenwinder (2) fand in den ölhaltigen Samen von *Aleurites triloba* :

Wasser	5·000	Proc.
Oel	62·175	"
Stickstoffhaltige Substanzen	22·653	"
Stickstofffreie Substanzen	6·827	"
Mineralische Stoffe (Asche)	3·345	"

Die Zusammensetzung der Asche ist folgende :

Löslich	Kali	0·577
	Magnesia	0·022
	Phosphorsäure	0·479
Unlöslich	Magnesia	0·484
	Kalk	0·437
	Kieselsäure	0·155
	Phosphorsäure	1·191
		3·345.

Das Oel kann nicht als Nahrungsmittel verwendet werden, da es purgirend wirkt, wohl aber eignet es sich vollkommen zur Beleuchtung; die Preſskuchen liefern wegen ihres hohen Gehaltes an Stickstoff und Phosphorsäure einen vorzüglichen Dünger. E. Heckel (3) bemerkt dagegen, daſs dieses Oel keine auffallend purgirenden Wirkungen besitze, indem 80 g desselben nur höchstens zwei Entleerungen bewirken, als Brennöl hält Er e ni cht verwendbar, da es die Metalle sehr stark angreift.

F. A. de Hartzen (4) hat aus dem weingeistigen und ätherischen Extracte von *Eucalyptus globulus* Harz, Gerbsäure und Fett abgeschieden, aber nicht genau untersucht.

(1) Compt. rend. 80, 426. — (2) Compt. rend. 81, 43. — (3) Daselbst 871. — (4) Compt. rend. 81, 1248.

Die Production der Samen von *Bertholletia excelsa* (*Brazil nuts*) (1) beträgt für Pará und Manáos ungefähr 50 Millionen Stück pro Jahr. Aus den Samen wird ein für den Hausgebrauch sehr geschätztes Oel geprefst. Die Samen sind in einer dicken harten Schale eingeschlossen, so dafs selbst unter den günstigsten Bedingungen erst nach 4 bis 5 Jahren die Keimung beginnt.

E. L. Cleaver (2) fand in der *Carnauba-Wurzel* sehr geringe Mengen eines noch nicht näher untersuchten Alkaloïdes, ein scharfes Harz, einen rothen Farbstoff, Gerbsäure und ein ätherisches Oel.

J. R. Jackson (3) ist der Ansicht, dafs das *Zebraholz* von Rio de Janeiro von *Centrolobium robustum*, die Demerara-Sorte dagegen von *Omphalobium Lamberti* abstamme.

Attfield (4) fand die unter dem Namen *Chrysarobin*, *Araroba powder*, *Bahia powder*, *Goa powder* verwendete Substanz, welche das Mark eines Baumes sein dürfte, folgendermafsen zusammengesetzt:

Feuchtigkeit	1	Proc.
Glucosid (nicht näher untersucht)		
Bitterstoffe	7	„
Arabin		
Chrysophansäure	80 bis 84	„
Harzartige Körper	2	„
Holzfaser	5·5	„
Asche	0·5	„

Er hält das *Chrysarobin* für eine sehr ausgiebige Quelle zur Darstellung der *Chrysophansäure*. — J. F. da Silva (5) ist auch der Ansicht, dafs *Araroba powder*, *Goa powder* und *Bahia powder* nur verschiedene Namen für eine und dieselbe Substanz sind, welche letztere das Mark einer baumartigen Leguminose ist, die *Araroba* oder *Arariba* genannt wird. Das Araroba powder wird als äufserliches Arzneimittel gegen gewisse Hautkrankkeiten mit dem besten Erfolge verwendet.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 726. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 965. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 1009. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 721. — (5) Daselbst, 723.

E. M. Holmes (1) hält ebenfalls *Araroba-* und *Goa powder* für identisch, in beiden gelang es ihm reichlich *Chrysophansäure* nachzuweisen; den botanischen Ursprung sucht Er in einer Caesalpinia-Species.

E. Rennard (2) liefert eine Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Abstammung des *Jaborandi* und der über die physiologischen Wirkungen desselben gemachten Beobachtungen.

Ueber die botanische Abstammung der als *Jabarandi* seit einigen Jahren verwendeten Drogue haben H. E. Schelenz (3) und H. Baillon (4) Mittheilungen gemacht. Es dürften die als Jaborandi bezeichneten Droguen von einer ganzen Reihe von Pflanzen aus ganz verschiedenen Familien herstammen.

W. Martindale (5) macht weitere Mittheilungen (6) über *Abstammung* und *physiologische Wirkung* des *Jaborandi*.

Nach vergleichenden Untersuchungen von E. M. Holmes (7) stammt *Jaborandi* von Pernambuco wahrscheinlicher von *Pilocarpus Selloanus* als von *P. pennatifolius* (8) her. — D. Parodi (9) untersuchte eine von den Eingeborenen von Paraguay unter dem Namen *Jaborandi* benutzte Drogue, welche von einer Species von *Piper* abstammt. Er fand darin ein scharf schmeckendes ätherisches Oel, welches durch Behandeln mit Salzsäuregas einen krystallinischen Körper liefert, und ein Alkaloïd, welches krystallinisch ist, von Amylalkohol und Benzol leicht, von verdünnten Säuren und Aether dagegen schwer gelöst wird; nach der Elementaranalyse und Behandlung mit Chlorwasserstoff kommt dem Alkaloïd die Formel $C_{20}H_{12}N_2O_6$ zu.

M. Byasson (10) erhielt aus den *Jaborandi*-Blättern ein Alkaloïd, welches Er *Jaborandin* nennt; dieses Alkaloïd, das Er für das wirksame Princip der Pflanze hält, ist zähflüssig,

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 801. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 1. — (3) Arch. Pharm. [3] **7**, 414. — (4) Daselbst, 827. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 561. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1874, 912. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 581, 641. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1874, 912. — (9) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 781. — (10) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 826.

schmeckt scharf und bitter, ist so wie das Nicotin bei Gegenwart von Ammoniak mit Wasserdämpfen flüchtig; es löst sich in Chloroform, Aether, absolutem Alkohol, ammoniakalischem Wasser, verdünnten Säuren.

A. W. Gerrard (1) bereitet auf folgende Art aus der *Jaborandi-Rinde* ein Alkaloïd, das Er *Pilocarpin* nennt und das die eigenthümlichen physiologischen Wirkungen der Pflanze zeigt. Die Rinde wird mit Weingeist extrahirt, das nach Abdestilliren des Weingeistes zurückbleibende weiche Extract mit Wasser verrieben und auf einem Filter mit Wasser gewaschen, das wässerige Filtrat bei gelinder Wärme zur Consistenz eines flüssigen Extractes verdampft, Ammoniak in geringem Ueberschusse zugesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung liefert beim Verdampfen unreines Pilocarpin; dieses liefert mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure krystallisirende, in Wasser lösliche Verbindungen, welche die charakteristischen Wirkungen des Jaborandi hervorbringen. Gerrard fand aufser dem Pilocarpin im Jaborandi noch ein scharfes Harz, Gerbsäure, Chlorophyll und ein flüchtiges Oel.

E. Hardy (2) erhält aus dem *Jaborandi* ein Alkaloïd, das Er *Pilocarpin* nennt, indem Er die Blätter mit Wasser extrahirt, die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abdampft, mit einem Ueberschufs von Magnesia mischt, eintrocknet, die trockene Masse mit Chloroform auszieht, den Chloroformauszug abdampft, den Rückstand in Wasser löst und die filtrirte Lösung im Vacuum verdampft. Das *Pilocarpin* bleibt als syrupartige Masse zurück; mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure liefert es krystallisirte Verbindungen. Durch Destillation der Jaborandiblätter mit Wasser erhielt Hardy ein ätherisches Oel, welches der Hauptmenge nach aus einem angenehm riechenden, bei 178° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besteht; Hardy nennt ihn *Pilocarpen*. Das spec. Gew. des

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 865, 965. — (2) Instit. 1875, 191, 377; Bull. soc. chim. [2] **24**, 497.

Pilocarpens beträgt bei 18° 0·852, die Dampfdichte desselben wurde 4·0 gefunden. Salzsäuregas erzeugt aus dem Pilocarpen zwei *Chlorhydrate* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, 2 HCl; das eine derselben ist fest, schmilzt bei 49·5°, das zweite ist flüssig.

O. Helm (1) hat den *rothen Farbstoff* der *Monas prodigiosa* untersucht; Baumwolle und Leinen werden durch denselben rosaroth, thierische Faser wird blutroth gefärbt, Wasser wäscht die Farbe nicht weg, am Sonnenlichte wird sie vollständig gebleicht. Wasser, sowie Aether lösen den Farbstoff nicht, Alkohol löst ihn leicht, die Lösung ist hellblutroth. Salzsäure verändert den Farbstoff selbst in der Siedehitze kaum, concentrirte Schwefelsäure in gröfserer Menge bewirkt violette Färbung, Salpetersäure in geringer Menge zugesetzt wirkt ähnlich der Schwefelsäure, gröfsere Mengen bewirken eine schmutzig-gelbe Färbung, schweflige Säure, sowie Essigsäure bewirken rosarothe Färbung; durch Neutralisation der Säuren mit kohlens. Alkali wird in allen Fällen die ursprüngliche blutrothe Färbung wieder hergestellt. Kali und Ammoniak bewirken Gelbfärbung, durch Neutralisiren mit Säure wird die blutrothe Farbe hergestellt; kohlens. Kali färbt gelb, kohlens. Ammoniak bewirkt keine Farbenveränderung. Kalkwasser färbt gelb, verdünnte Chromsäurelösung dunkelgelb, Chlorkalk, sowie Chlor bleichen sofort, unterchlorigs. Natron erzeugt gelbe Färbung. Chlorzinn verändert anfangs die Farbe nicht, später blafst sie aus. Die alkoholische Lösung hält sich im Lichte lange unverändert, beim Verdampfen bleibt der rothe Farbstoff zurück, der sich wieder leicht in Alkohol, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff löst; ein Theil des Farbstoffes ist mit gelber Farbe in Aether und Essigäther löslich. Der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung wird durch concentrirte Schwefelsäure violett, auf Zusatz von wenig chroms. Kalium braun, dann grün. Durch Extraction des Abdampfrückstandes der alkoholischen Lösung

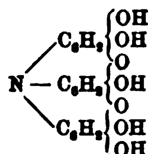
(1) Arch. Pharm. [3] 6, 19.

mit Petroleumäther läfst sich der rothe Farbstoff reinigen. Zwischen dem Farbstoffe der Monas prodigiosa und dem Anilinroth existiren nach den angeführten Reactionen bedeutende Unterschiede.

R. Benedikt (1) erhielt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das *Phloroglucin* einen Farbstoff, den Er *Phloreïn* nennt; derselbe ist im trockenen Zustande ein dunkelgrünes, metallisch glänzendes Pulver, löst sich in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure mit tiefbrauner, in ätzenden und kohlens. Alkalien mit intensiver Purpurfarbe auf. Die Analyse ergab, dafs der Körper stickstoffhaltig ist und dafs ihm die Formel $C_{18}H_{11}NO_7$ zukommt. Die Entstehung des *Phloreïns* aus dem Phloroglucin drückt Benedikt durch die Gleichung aus:



und die Constitution durch die Formel:



Das von Erdmann (2), Hesse (3) und Reim (4) untersuchte *Hämateïn* fand Benedikt stickstoffhaltig, Er stellt für dasselbe die Formel $3(C_{16}H_{13}O_6)N$ auf und für das von Reim (4) aus dem *Brasilin* erhaltene *Brasileïn* fand Er die Zusammensetzung entsprechend der Formel $3(C_{22}H_{17}O_7)N$.

H. W. Mitchell (5) hat Versuche über die Brauchbarkeit des *Hämatoxylins* als Indicator bei acidimetrischen Bestimmungen angestellt und empfiehlt dasselbe wegen seiner grofsen Empfindlichkeit insbesondere zu Bestimmungen von sehr geringen Mengen freier Säure, z. B. in natürlichen Wassern.

(1) Ann. Chem. 178, 92. — (2) Jahresber. f. 1858, 478. — (3) Jahresber. f. 1859, 520. — (4) Jahresber. f. 1871, 484. — (5) Am. Chemist 6, 91.

J. Löwe (1) hat die in dem *Gelbholz* enthaltenen Körper *Morin, Maclurin und Moringerbsäure* untersucht. Für das aus heifsem Wasser umkrystallisirte Morin und für das aus der weingeistigen Lösung fand Er verschiedenen Wassergehalt; Seine Analysen führen zu folgenden Formeln :

Morin bei 100° getrocknet	$C_{15}H_{10}O_7$
„ aus weingeistiger Lösung durch Wasser gefällt	$C_{15}H_{10}O_7$, H_2O
„ aus Wasser umkrystallisirt	$C_{15}H_{10}O_7$, $2\,H_2O$
Eigelbe Bleiverbindung des Morins	$C_{15}H_{12}O_8$, PbO
Orangerothe Bleiverbindung des Morins . . .	$C_{15}H_{10}O_7$, 2 PbO.

Das neben Schwefelsäure getrocknete Maclurin ist nach der Formel $C_{15}H_{12}O_8$ zusammengesetzt, bei 120 bis 130° geht Wasser fort und das Product zeigt jetzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$. Die aus der weingeistigen Lösung des Maclurins durch Bleizucker erhaltene Bleiverbindung hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$, 3 PbO. Wässerige Lösungen von Maclurin geben mit Alkaloïden, Leimlösung und Eiweifs, Fällungen, gegen Corium verhält sich Maclurin indifferent. Die Zusammensetzung der Moringerbsäure wurde $C_{15}H_{12}O_7$, die ihres Bleisalzes $2\,(C_{15}H_{12}O_7) + 5\,PbO$ gefunden. Die Moringerbsäure unterscheidet sich vom Maclurin durch den Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff; vielleicht könnte aber die Moringerbsäure durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Maclurin übergehen. Die im Gelbholze enthaltenen Körper enthalten nach diesen Untersuchungen einen gemeinschaftlichen Kern mit 15 Atomen Kohlenstoff.

J. B. Barnes (2) macht folgende Angaben über die *Löslichkeit von Oelen in Eisessig* :

1	Vol.	Eisessig	löst	7	Vol.	*fettes Mandelöl*;
1	„	„	„	8	„	*Olivenöl*;
1	„	„	„	7	„	*Leberthran*;
1	„	„	„	7	„	*Leinsamenöl*;
2	„	„	lösen	1	„	*Terpentinöl*;
20	„	„	„	1	„	*Copaivaöl*;
1	„	„	löst	2	„	*Citronenöl*;
1	„	„	„	1	„	*Wachholderöl*.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 117. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 221.

In allen Verhältnissen lösen sich in Eisessig : *Ricinusöl, Crotonöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Rosmarinöl, Santalöl, Cajeputöl, Orangenöl, Bergamottöl, Anisöl, ätherisches Mandelöl, Origanumöl, Kamillenöl, Eucalyptusöl, Salbeiöl, Zimmetöl, Lavendelöl, Myrthenöl, Majoranöl, Poleiöl, Pimentöl, Sassafrasöl, Calmusöl, Frauenmünzenöl, Wermuthöl, Neroliöl, Cubebenöl, Corianderöl, Cuminöl, Pfeffermünzöl, Geraniumöl, Farrenkrautöl, Fenchelöl, Rautenöl, Sadebaumöl, Ambraöl, Muscatnusöl* und *ätherisches Senföl.*

Ch. T. Kingzett (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Oxydation des Terpentinöls* durch gasförmigen Sauerstoff fortgesetzt. Den dabei entstehenden Körper hält Er für das Hyperoxyd des Radicals der Camphersäure ($C_{10}H_{14}O_4$), es gelang nicht, denselben zu isoliren. Durch Oxydation des mit Wasser extrahirten Oeles mit chroms. Kalium und Schwefelsäure wurde keine Terephtalsäure erhalten. Die wässerige Lösung, durch Ausschütteln des Oeles mit Wasser oder Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhalten, enthält Wasserstoffhyperoxyd als Zerlegungsproduct des ursprünglich gebildeten organischen Hyperoxyds, Ameisensäure, Essigsäure und Camphersäure.

S. de Luca (3) erhielt durch Destillation der als *Achillea ageratum* bezeichneten Pflanze mit Wasser ein *ätherisches Oel* vom specif. Gew. 0·849 bei 24°. Der flüchtigere Theil dieses Oeles, welcher bei 165 bis 170° siedet, bleibt bei —18° noch flüssig. Der bei 180 bis 182° siedende Antheil zeigt die Zusammensetzung nach der Formel $C_{26}H_{44}O_3$. Chlor und Brom wirken auf das Oel lebhaft ein, die entstandenen Producte liefern durch Destillation mit Aetzkali wieder das ursprüngliche Oel.

J. Piccard (4) theilt mit, dafs Hagenbuch die Dampfdichte des *ätherischen Pappelöls* (5) gleich 8·94 fand, wonach es als ein *Diterpen* $C_{20}H_{32}$ zu betrachten ist. Am Wild'schen

(1) Chem. Soc. J. [2] 13, 210. — (2) Jahresber. f. 1874, 188. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 358; Ann. chim. phys. [5] 4, 132. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1486. — (5) Jahresber. f. 1873, 862.

Polaristrobometer zeigte das Pappelöl bei gewöhnlicher Temperatur eine Rechtsdrehung von 19° auf den Meter.

Nach A. Faust und J. Homeyer (1) enthält das Oel von *Eucalyptus globulus* (2) ein bei 150 bis 151° siedendes *Terpen*, ein zweites bei 172 bis 175° siedendes, von Faust und Homeyer *Eucalypten* genanntes Terpen, *Cymol* und einen campherartigen Körper $C_{10}H_{16}O$. Das Terpen $C_{10}H_{16}$ vom Siedep. 150 bis 151° ist darin nur in sehr geringer Menge enthalten. Es entflammt sich mit Jod und verharzt beim Stehen an der Luft. — Das *Eucalyptol* von Cloëz (2) ist ein Gemenge von ca. 70 Proc. Eucalypten und ca. 30 Proc. Cymol. Dieses sog. Eucalyptol siedet nach Rectification über Natrium zwischen 171 und 174°. In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es in allen Verhältnissen löslich; es löst sich in etwa 15 Th. 90-grädigem Alkohol. Es besitzt den Geruch eines feinen Terpens, verpufft mit Jod, absorbirt begierig Sauerstoff, bräunt sich mit concentrirter Schwefelsäure und liefert bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure und Terephtalsäure. Durch fractionirte Destillation liefs sich daraus das Eucalypten nicht vom Cymol trennen. Zur Gewinnung des Cymols wurde das Gemenge mit Schwefelsäure, die mit dem vierten Theil Wasser verdünnt war, geschüttelt und erwärmt, wodurch das Eucalypten polymerisirt wurde. Nach dreitägiger Behandlung mit Schwefelsäure wurde mit Wasser versetzt und abdestillirt, wobei das Cymol überging, das nach wiederholter Rectification über Natrium bei 173 bis 174° destillirte. Das Baryumsalz der daraus dargestellten Sulfosäure besafs die Zusammensetzung $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ und die von Beilstein und Kupffer (3) beschriebenen Eigenschaften. — Der campherartige Körper $C_{10}H_{16}O$ (4) ist eine bei 216 bis 218° siedende, ölige, farblose, am Licht schwach gelblich werdende, in wässeriger Kalilauge

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 63 u. 1429. — (2) Jahresber. f. 1870, 588. — (3) Jahresber. f. 1873, 684. — (4) Die Analyse ergab Zahlen, welche zwischen den von den Formeln $C_{10}H_{14}O$ und $C_{10}H_{16}O$ verlangten lagen. Das Verhalten dieses Körpers spricht jedoch dafür, dafs er kein Oxycymol ist.

unlösliche Flüssigkeit. Mit Schwefelphosphor liefert er Cymol vom Siedep. 174 bis 175°. Aus letzterem wurde das cymolsulfos. Baryum $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ dargestellt.

Nach C. R. A. Wright (1) enthält das *Wurmholzöl* (2) (aus Artemisia Absinthium, L.) neben *Absinthol* $C_{10}H_{16}O$ (Siedep. 200 bis 201°, corr.) in geringer Menge ein bei etwa 150° siedendes *Terpen* $C_{10}H_{16}$ und einen bei 170 bis 180° siedenden Kohlenwasserstoff. Beim Erwärmen mit Chlorzink liefert das Absinthol neben viel Harz Wasser und *Cymol* vom Siedep. 175 bis 178°. Bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Absinthol entsteht Cymol (identisch mit dem bekannten) und das von Flesch (3) beschriebene *Thiocymol* $C_{10}H_{14}S$.

Nach A. Faust und J. Homeyer (4) siedet rectificirtes *Wurmsamenöl* (5) unzersetzt bei 173 bis 174°. Spec. Gew. = 0·913 bei 20°. Es scheint nur aus diesem einen Körper zu bestehen, der in dem rohen Oel mit harzartigen Substanzen verunreinigt ist. Die Analyse ergab 75·5 Proc. C und 11·30 Proc. H, 75·59 Proc. C und 11·72 Proc. H.

A. Oglialore (6) erhielt aus *Cubebenöl*, das Er sich selbst dargestellt hatte: 1. eine geringe Menge eines Terebens $C_{10}H_{16}$, bei 158 bis 163° siedend und für 100 mm um 35·5° links drehend, 2. ein Sesquitereben $C_{15}H_{24}$, bei 264 bis 265° siedend, links drehend (44·3° für 100 mm), vom spec. Gew. 0·9289 bei 0°. Das daraus erhaltene Chlorhydrat $C_{15}H_{24}, 2HCl$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt gegen 118° und liefert beim Erhitzen auf 170 bis 180° den unveränderten Kohlenwasserstoff, 3. einen bei 262 bis 263° siedenden Kohlenwasserstoff von weit geringerem Drehungsvermögen, als der vorhergehende; er gab mit Salzsäure keine Verbindung.

W. A. Tilden (7) hat das *Kirschlorbeeröl* untersucht;

(1) Chem. Soc. J. [2] 13, 1 u. 317. — (2) Jahesber. f. 1873, 866. — (3) Jahresber. f. 1873, 433. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1427. — (5) Jahresber. f. 1853, 612; f. 1854, 590; f. 1855, 655; f. 1862, 460; f. 1863, [illegible]1. — (6) Gazz. chim. ital. 1875, 467; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1357. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 5, 761.

dasselbe ist blafsgelb gefärbt, hat ein spec. Gew. 1·0615 und besteht der Hauptmasse nach aus Benzaldehyd, Blausäure, einer geringen Quantität eines wohlriechenden Harzes und einer Substanz, welche sich mit saurem schwefligs. Natrium nicht verbindet und bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure liefert. Tilden hält diese letztere Substanz für *Benzylalkohol*.

T. L. Phipson (1) erhielt aus dem blühenden Kraute von *Mellilotus officinalis* durch Destillation mit Wasserdämpfen 0·2 Proc. *Mellilotol*, ein saures, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, welches leicht in Mellilotsäure übergeführt werden kann. Dieser Körper verleiht der blühenden Pflanze ihren eigenthümlichen Geruch.

C. R. A. Wright (2) untersuchte ein *Citronenöl*, welches als Hauptbestandtheil eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ enthielt, während Gladstone (3) früher aus einem Citronenöl einen Körper $C_{10}H_{16}O$ vom Siedep. 199 bis 205° darstellte. Dieses von Wright erhaltene *Citronellol* $C_{10}H_{18}O$ siedet bei etwa 210° unter theilweiser Zersetzung und liefert bei Behandlung mit Chlorzink neben viel harzigen Producten Wasser und ein bei 170 bis 180° siedendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches 86·55 Proc. C und 12·81 Proc. H enthielt. Bei Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Citronellol wurde neben Spuren einer schwefelhaltigen Verbindung und höher siedenden Producten ein bei 160 bis 180° siedendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten, dessen Analyse der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechende Zahlen ergab. Die höher siedenden Producte scheinen polymere Terpene zu sein. Versetzt man unter Abkühlen Phosphorpentachlorid tropfenweise mit Citronellol, so entsteht ein chlorhaltiger Körper, der sich beim Erhitzen in Salzsäure und ein bei 168 bis 173° siedendes *Terpen* $C_{10}H_{16}$ spaltet. Wright giebt für diese Reaction die Gleichungen :



$$C_{10}H_{18}O + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_{10}H_{17}Cl \text{ und } C_{10}H_{17}Cl = C_{10}H_{16} + HCl.$$

(1) Chem. News 32, 25. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 2 u. 317. — (3) Jahresber. f. 1872, 815.

Das bei Einwirkung von Brom auf Citronellol entstehende Product zersetzt sich beim Erhitzen in Wasser, Bromwasserstoff und *Cymol* vom Siedep. 176·5°, welches mit dem bekannten Cymol identisch ist. — Das bei 176 bis 179° siedende, mit dem Citronellol isomere *Cajeputol* $C_{10}H_{18}O$ (1) verhält sich nach Wright und T. Lambert (2) gegen Brom wie das Citronellol. Das daraus entstehende Cymol ist mit dem bekannten identisch. Bei zweistündigem Erhitzen von Cajeputol mit Phosphorpentasulfid erhielt Wright (3) neben etwas Thiocymol und höher siedenden polymeren Terpenen ein Gemenge eines Terpenes mit vorwiegend Cymol. Letzteres bildet sich aus ersterem durch weitere Einwirkung des Phosphorpentasulfides : $C_{10}H_{16} + S = H_2S + C_{10}H_{14}$. Dafs Phosphorpentasulfid in dieser Weise aut Terpene reagirt, hat Wright durch Versuche mit *Terpen aus Terpentinöl* und mit *Hesperiden* (Siedep. 178°) (4) nachgewiesen. Aus beiden Terpenen erhielt Er ein mit dem bekannten identisches Cymol.

A. H. Church (5) fand für das aus dem *Nelkenöle* abgeschiedene *Terpen*, nachdem dasselbe wiederholt im Wasserstoffstrome über Natrium destillirt worden war, den Siedepunkt 253·9° (corr.), das spec. Gew. bei 15° 0·905 und die Dampfdichte 7·7 (Luft = 1). Er giebt ihm demnach die Formel $C_{15}H_{24}$. Das durch Kalilauge aus dem Nelkenöle gewonnene *Eugenol* siedet bei 251·8° (corr.) und hat das spec. Gew. 1·066. Durch Einwirkung von Aetzbaryt auf *Eugenol* bei hoher Temperatur wurde ein Destillat erhalten, von dem beim Fractioniren eine gröfsere Quantität bei 262·5° (corr.) überging; dieser Theil des Destillates zeigte die Zusammensetzung des *Methyleugenols* und lieferte bei der Oxydation Dimethoxybenzoësäure; der Siedepunkt des *Methyleugenols* liegt bei 237 bis 239°, daher Church das Product der Einwirkung von Aetzbaryt auf Eugenol für eine mit dem Methyleugenol isomere Verbindung hält.

(1) Jahresber. f. 1860, 480; f. 1872, 815. — (2) Chem. Soc. J. [2] **12**, 619. — (3) Chem. Soc. J. [2] **12**, 620. — (4) Jahresber. f. 1871, 806. — (5) Chem. Soc. J. [2] **13**, 113.

J. Mackay (1) giebt eine Zusammenstellung aller bisher gemachten Untersuchungen über das *japanesische Pfeffermünzöl* und fügt einige neu beobachtete Eigenschaften des flüssigen Oeles bei : 1 Th. des Oeles löst sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur in 8 Th. rectificirten Weingeistes. Das englische Pfeffermünzöl hält Mackay für das beste, dann läſst er das japanesische und erst dann das amerikanische folgen. Das flüssige Oel löst auch bei gelinder Wärme leicht festes Oel (Pfeffermünzcampher) auf; beim Abkühlen scheiden sich Krystalle des letzteren aus.

H. von Schlagintweit-Sakülünski (2) theilt mit, daſs in Indien und Kaschmir die *Rosen* mit Wasser in thönernen oder Metallretorten durch mittelst eines Bambusrohres eingeleiteten Wasserdampf destillirt werden, das condensirte *Rosenwasser* wird mit Rosen gemengt und nochmals destillirt; beim Abkühlen dieses Destillates scheidet sich an dessen Oberfläche eine feine Schichte *Rosenöl* ab. Das frisch abgenommene Oel ist grünlichgelb, trüb, nach dem Klären ist es im flüssigen Zustande hellgelb, lebhaft glänzend; bei 25°, selbst schon bei 28° erstarrt das Oel; der feste Theil des Oeles ist geruchlos.

F. A. Flückiger (3) theilt Seine (4) Untersuchungen über das *Myristicin* ausführlicher mit. Durch Destillation von *Muskatnüssen* wurde auf der Oberfläche des Destillates ein Oel und eine krystallinische Substanz erhalten; dieselbe, mit kaltem Weinstein gewaschen und aus heiſsem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, erschien in farblosen glänzenden Krystallblättchen, welche nach längerem Aufbewahren den ihnen ursprünglich eigenthümlichen Muskatnuſsgeruch verlieren, in Wasser unlöslich sind und bei 54·5° schmelzen. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Durch ätzende Alkalien, sowie durch kohlens. Alkali in weingeistiger Lösung werden die Krystalle verseift, aus der Seife wird durch Säuren unverändertes Myristicin abgeschieden. Die

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 825. — (2) N. Rep. Pharm. 24, 129. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 213. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 917.

Analyse ergiebt die Formel $C_{14}H_{28}O_2$. Die besprochenen Krystalle sind demnach *Myristicinsäure*. Ein entsprechend angestellter Versuch ergab, dafs in den Muskatnüssen eine geringe Quantität freier Myristicinsäure vorhanden ist.

S. A. Goldschmidt (1) giebt Eigenschaften einiger *Oele* an, deren Kenntnifs zum Nachweise von Verfälschungen benutzt werden kann : 1. Specif. Gew. bei 15° :

Talgöl (*Olein*)	0·9003	*Buchnufsöl*	0·9207
	0·9150	*Sesamöl*	0 9235
	0·9169	*Wallfischthran*	0·9240
Winter-Rüböl	0·9154	*Mohnöl*	0·9253
Sommer-Rüböl	0·9157	*Hanföl*	0·9270
Erdnufsöl	0·9170	*Leberthran*	0·9270
Olivenöl	0·9170	*Baumwollsamenöl*	0 9306
Mandelöl	0·9180	*Leinsamenöl*	0·935.

Animalische Oele werden durch Chlor braun, vegetabilische farblos. Verfälschungen mit Sesamöl werden entdeckt, indem man 10 g des zu untersuchenden Oeles mit 5 g Schwefelsäure und 5 g Salpetersäure mischt; die Mischung wird grasgrün. Aus dem Grade der Temperaturerhöhung beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure sollen Verfälschungen des Olivenöls mit anderen Oelen erkannt werden können. Rüböl wird entdeckt, indem man die ätherische Lösung des Oels mit einigen Tropfen alkoholischer Silbernitratlösung mengt, es tritt Schwarzfärbung ein. Reines Olivenöl mit einer Auflösung von salpeters. Quecksilber innig gemengt, giebt eine homogene Mischung, bei Gegenwart von Erdnufsöl entstehen schwarze Streifen.

S. Cloëz (2) bestimmte einige Eigenschaften des *Oeles der Samen vom chinesischen Oelbaum, Elaeococca vernicia*. Die Samen liefern durch Pressen oder Extrahiren mit Aether oder Schwefelkohlenstoff etwa 35 Proc. eines fast farblosen und geschmacklosen Oeles von dem specif. Gew. 0·9362 bei 15°; selbst durch Abkühlen auf —18° wird das Oel nur dickflüssig, nicht krystallinisch. Durch Einwirkung von Sauerstoff bei höherer

(1) Am. Chemist 6, 107. — (2) Compt. rend. 81, 469.

Temperatur, sowie durch Einwirkung der Sonnenstrahlen bei Abwesenheit von Sauerstoff wird das Oel allmählich fest.

F. Meyer (1) fand bei der Untersuchung des *Fettes,* welches durch Aether aus den *Samen* von *Strychnos nux vomica* extrahirt worden war, daſs dasselbe aus den Glyceriden der Oelsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Capronsäure, Buttersäure, Palmitinsäure und einer 76·89 Proc. Kohlenstoff enthaltenden Säure besteht, welche letztere einen höheren Schmelzpunkt zeigt, als die Stearinsäure.

Ad. Kopp (2) hat aus einer grauen filzigen Masse, welche sich durch die Thätigkeit eines Insectes auf *Buchenrinde* gebildet hatte, mit Schwefelkohlenstoff eine *wachsartige Substanz* extrahirt, die bei 81° bis 82° schmilzt und bei 100° nichts an Gewicht verliert; die Analyse ergab Zahlen, wie sie die Zusammensetzung der *Cerotinsäure* verlangt; das Wachs zeigte keine saure Reaction und wurde durch Kochen mit wässeriger und alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen.

W. L. Harrison (3) erhielt bei der Untersuchung des *Balsams* von *Liquidambar styraciflua Styrol, Zimmtsäure, Styracin* und ein dunkelbraunes, fast geruch- und geschmackloses Harz, welches in Weingeist und Aether leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

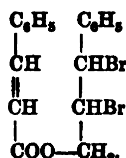
J. M. Maisch (4) betrachtet nach den Untersuchungen Harrison's die Balsame von *Liquidambar styraciflua* und von *Liquidambar orientale* als identisch und schreibt den Unterschied im äuſseren Aussehen einem Wassergehalte des Balsams von *Liquidambar orientale* zu. Um aus dem Balsam *Styracin* und *Zimmtsäure* rein darzustellen, empfiehlt Maisch Extraction mit Petroleumäther, aus welchem sich ein weiſses Gemenge beider Substanzen abscheidet, dem man mit Ammoniak die Zimmtsäure entziehen kann. Wenn auf Styracin längere Zeit Hitze eingewirkt hat, so geht dasselbe erst nach sehr langer Zeit aus dem amorphen in den krystallinischeu Zustand über.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 417, 449. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 8. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 541. — (4) Daselbst, 545.

W. Miller (1) empfiehlt zur Verarbeitung von *flüssigem Storax* folgendes Verfahren. Nachdem durch Destillation mit Wasserdampf das *Styrol* abgeschieden ist, wird zu dem harzigen Rückstande ein Zehntel seines Gewichtes von krystallisirter Soda zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Masse nicht mehr schäumt; die nach dem Erkalten abgegossene wässerige Flüssigkeit liefert auf Zusatz von Salzsäure die Hauptmenge der im Storax enthaltenen *Zimmtsäure* rein. Der Rückstand von der Behandlung mit Soda wird mit einer Lösung von 1 Th. Aetznatron in 40 Th. Wasser erwärmt, um den Rest der Zimmtsäure zu lösen und das Styracin von der Hauptmasse des Harzes zu befreien; die alkalische Lauge liefert beim Absättigen mit Säure eine sehr unreine Zimmtsäure. Die rohe Styracinmasse, welche nach Behandlung des Storax mit Soda und Aetznatron zurückbleibt, giebt an kalten Alkohol beträchtliche Quantitäten ab, nach Entfernung des Alkohols aus der filtrirten Lösung bleibt eine braune amorphe Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt und durch Behandeln mit heifsem Wasser von Zimmtsäure befreit wird; das im heifsen Wasser Unlösliche mit alkoholischer Kalilauge verseift liefert Zimmtsäure und eine in prismatischen Säulchen krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{72}H_{111}O_8K + aq$, welche beim Zerlegen mit Schwefelsäure die Verbindung $C_{72}H_{112}O_8$ giebt; diese Kaliverbindung dürfte ein Alkoholat sein, das durch Behandlung mit Schwefelsäure in den betreffenden Alkohol übergeht. Das rohe *Styracin*, das nach der Extraction mit kaltem Alkohol übrig bleibt, wird am besten durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, Abpressen der Krystallisationen zwischen Filtrirpapier und Behandeln mit kaltem Alkohol von dem anhängenden Harze gereinigt; das so erhaltene reine Product zeigt den Schmelzpunkt 44°. Durch Einwirkung von Brom auf Styracin wurde das *Styracinbromür* $C_{15}H_{16}Br_2O_2$ in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 151° erhalten. Miller gelangt auf Grund von

(1) N. Rep. Pharm. 24, 1.

Versuchen über die Constitution des Styracinbromürs zu der Ansicht, dafs die Anlagerung der beiden Bromatome am Alkoholradicale stattfinde, was durch die folgende Formel ausgedrückt wird :



Durch Behandeln von *Styrol* aus flüssigem Storax, *Styrol* aus *Metastyrol* und *Cinnamol* mit saurem schwefligs. Natron entstehen in allen drei Fällen, jedoch unter etwas verschiedenen Bedingungen, Krystalle; die nähere Constitution der dabei gebildeten *Phenyläthylsulfonsäure* konnte noch nicht ermittelt werden.

G. Bruylants (1) erhielt bei der Destillation von *Colophonium* mit Kalk aus einer eisernen Röhre Gase von der Zusammensetzung C_nH_{2n+2}, Propylen, Amylen, Aceton und einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$.

W. Craig (2) hat über die Wirkung der Aloë Folgendes mitgetheilt. *Aloïn* in Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt erleidet chemische Veränderungen (vielleicht durch Oxydation), ohne seine physiologische Wirksamkeit zu verlieren; reines, von Aloïn vollkommen befreites *Aloëharz* wirkt nicht purgirend und ist auch nicht die Ursache der Bauchschmerzen, welche beim Einnehmen mancher Aloësorten entstehen, es dürften Verfälschungen die Ursache sein. Das Aloïn ist ein wirksames Abführmittel und aller Wahrscheinlichkeit nach das wirksame Princip der Aloë.

A. Hess (3) untersuchte mehrere Sorten von käuflichem *Scammonium*; Er fand in einigen derselben mehrere Proc. Gerbsäure. Zur Darstellung eines gleichförmigen Präparates empfiehlt Er die Behandlung der im Handel vorkommenden Sorten mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1468. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 827. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 228; Pharm. J. Trans. [3] 6, 122.

ihrer vierfachen Gewichtsmenge kalten Alkohols und Anwendung von Thierkohle.

Flückiger (1) fand, dafs das ätherische Oel der von *Ferula alliacea* abstammenden *Asa fœtida*-Art auch schwefelhaltig ist.

E. Hirschsohn (2) hat ausführliche Mittheilungen über *Galbanum* und *Ammoniakgummi* veröffentlicht. Den eigentlichen Untersuchungsresultaten gehen mehrere Kapitel über Historisches, Abstammung, Gewinnung, die im Handel vorkommenden Sorten und die chemische Zusammensetzung voraus. Untersucht wurden 24 Sorten Galbanum und 20 Sorten Ammoniakgummi. Es wurde untersucht das Verhalten zu Schwefelsäure, Salzsäure und Chlorkalklösung. Quantitativ wurden bestimmt : die Asche, das flüchtige Oel, das in Petroleumäther, in Aether, Alkohol und Wasser lösliche. Bei unverfälschten Sorten darf Petroleumäther höchstens 1 Proc. vom Gewichte der Gummiharze lösen und die Lösung darf keinen schwefelhaltigen Körper enthalten, widrigenfalls *Sagapen* oder *Asa fœtida* als Verfälschung vorhanden sind. Bei guten persischen Sorten beträgt das in Petroleumäther und Aether lösliche mindestens 65 Proc., bei levantischen Sorten 63 Proc., bei Galbanum in massis 60 Proc., bei Ammoniak in granis 66 Proc., in massis 55 Proc. Der Aschengehalt beträgt bei guten persischen und levantischen Sorten in Körnern höchstens 4 Proc., in Massen 6 Proc., beim Ammoniak höchstens 3 Proc. Persisches Galbanum wird durch Salzsäure gelbroth in roth übergehend, levantisches violett gefärbt; die Petroleumätherauszüge mit Salpetersäure versetzt geben bei persischen Galbanumsorten rosenrothe, bei levantischen violette Färbung. Persisches Ammoniakgummi wird durch Chlorkalklösung orange gefärbt, afrikanisches bleibt ungefärbt. Alle Galbanumsorten bleiben auf Zusatz von Chlorkalklösung ungefärbt. In beiden Gummiharzen fand Hirschsohn : ätherisches Oel, verschiedene

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 401. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 225, 257, 289, 321, 353, 385.

Harze, Gummi, Zucker, Dextrin, bassorinähnliche Materien, beim Galbanum und afrikanischen Ammoniak überdiefs Umbelliferon und im persischen Ammoniak einen phloridzinartigen Körper. Auch über *Sagapen* und *Opoponax* hat Hirschsohn Untersuchungen angestellt, da diese beiden zur Verfälschung von Galbanum und Ammoniakgummi verwendet werden. Beim Befeuchten mit Alkohol und Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure lösen sich alle Sorten von Sagapen mit dunkelbrauner Farbe, bisweilen wird die Lösung an den Rändern carminroth, auf Zusatz von Alkohol geht die Farbe in hellbraunroth, violett, bisweilen blau über. Chlorwasserstoff, den mit Alkohol befeuchteten Sagapenproben zugesetzt, bewirkt gelbrothe, bisweilen rosenrothe, in violett, blauviolett, ja selbst blau übergehende Färbung. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden aus Sagapen 7·5 Proc. eines schwefelhaltigen knoblauchartig riechenden Oeles erhalten. Petroleumäther löst vom Sagapen mehr als vom Galbanum und Ammoniak, das gelöste besteht aus ätherischem Oel und Harz und ist schwefelhaltig. Opoponax mit Alkohol befeuchtet, mit Schwefelsäure übergossen, liefert eine gelbe Lösung, welche auf Alkoholzusatz hellgelb wird. Salzsäure giebt eine hellgelbe Lösung, Chlorkalk bringt keine sichtbare Veränderung hervor. Petroleumäther löst 1 bis 3 Proc. einer schwefelfreien Substanz, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, in schwach rosenroth übergehender Farbe löst. Durch trockene Destillation wird aus Opoponax kein Umbelliferon erhalten. Alkohol löst vom Opoponax mindestens 10 Proc. auf.

F. A. Flückiger (1) erhielt aus dem *Elemiharz* das schon von Baup (2) dargestellte *Bryoïdin* durch Extrahiren mit 22 proc. Weingeist und Umkrystallisiren aus eben solchem Weingeist; durch Destillation mit Wasser stellte Er das ätherische Oel dar und durch Extrahiren des rückständigen Harzes mit heifsem Alkohol trennte Er das krystallisirende Harz, das *Amyrin*

(1) N. Rep. Pharm. 24, 220. — (2) Jahresber. f. 1851, 528.

Baup's, von dem amorphen Harz, indem beim Erkalten der weingeistigen Lösung sich das erstere ausscheidet, während das letztere gelöst bleibt. Reines Bryoïdin krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt bei 135 bis 136°, sublimirt leicht; es löst sich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Essigsäure, Elemiöl und Glycerin, ziemlich schwierig in Wasser. Durch trockenes salzs. Gas wird Bryoïdin roth, dann violett, blau und zuletzt grün, wobei die Masse flüssig wird. Die Analyse des Bryoïdins führt zur Formel $2(C_{10}H_{16}) + 3H_2O$. Baup's *Breïdin* dürfte mit *reinem Bryoïdin* identisch sein. Das Bryoïdin hat in seinem allgemeinen Verhalten Aehnlichkeit mit der aus *Terpin* durch Schmelzen erhaltenen Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$. Die Bestandtheile des Elemi lassen sich in folgenden Zusammenhang bringen :

Aetherisches Oel . . .	$C_{10}H_{16}$
Krystallisirtes Harz (Amyrin)	$2(C_{10}H_{16}) + H_2O$
Amorphes Harz . . .	$2(C_{10}H_{16}) + 2H_2O$
Bryoïdin	$2(C_{10}H_{16}) + 3H_2O$.

J. B. Batka (1) beschreibt die äußeren Merkmale der verschiedenen Sorten von *Tacamahac-* und *Anime-Harz* und bespricht deren wahrscheinliche Abstammung. In dem *gelben Tacamahac* fand Er einen krystallisirten Körper, das *Tacamahacin*, welches in Aether, wässerigem Alkohol, Ammoniak, Kalilauge unlöslich, in heißem absolutem Alkohol wenig löslich ist, durch Salpetersäure nicht verändert, jedoch von Schwefelsäure gelöst wird unter Violettfärbung.

E. Masing (2) untersuchte das *Lärchenschwammharz*, welches durch Extraction des *Lärchenschwamms* mit 95 proc. Weingeist gewonnen wird; dasselbe besteht aus mindestens vier verschiedenen Harzen. Der in kaltem Alkohol schwerlösliche gelblichweiße Antheil läßt sich durch Chloroform in zwei verschiedene Bestandtheile trennen; der in Chloroform unlösliche Theil hat die Zusammensetzung $C_{41}H_{77}O_8$, schmilzt bei c. 125°, löst sich in 303·8 Th. Alkohol; der in Chloroform lösliche Theil

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 598. — (2) Arch. Pharm. [3] **6**, 111.

hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O$, schmilzt bei c. 90°, löst sich in 130 Th. Alkohol. Das in 95 proc. Weingeist leicht lösliche Harzgemenge von rother Farbe ergab bei der Analyse 69·16 Proc. Kohlenstoff, 9·44 Proc. Wasserstoff; es ist auch in 70 proc. Weingeist leicht löslich und wird daraus durch Wasser zum gröfsten Theile gefällt. Das in Wasser gelöst bleibende ergab 61·91 Proc. Kohlenstoff, 8·11 Proc. Wasserstoff; demnach besteht der in Weingeist leicht lösliche Antheil des Lärchenschwammharzes aus mindestens zwei verschiedenen Substanzen. Durch anhaltendes Kochen des Lärchenschwammharzes mit Kalkmilch scheint eine chemische Veränderung desselben bewirkt zu werden. Der im Filtrate durch Salzsäure erzeugte Niederschlag läfst sich durch Chloroform in zwei Substanzen zerlegen. Der in Chloroform unlösliche Körper zeigt die Zusammensetzung $C_{33}H_{48}O_4$, löst sich in 165 Th. Alkohol; der in Chloroform lösliche Bestandtheil hat die Zusammensetzung $C_{35}H_{52}O_6$, löst sich in 47·8 Th. Alkohol; beide Substanzen haben einen höheren Kohlenstoffgehalt, als das weifse Harz des Lärchenschwammes; der nicht in Lösung übergegangene, durch Salzsäure vom Kalkhydrat getrennte rothe Rückstand hat einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, als das rothe Harz. Das weifse Harz des Lärchenschwammes ist geschmacklos, das rothe Harz intensiv bitter. Durch Behandeln mit Schwefelsäure wird aus dem Lärchenschwammharze kein Zucker erhalten. Unter den Producten der trockenen Destillation befindet sich *Umbelliferon*. Das Lärchenschwammharz setzt der Einwirkung concentrirter Salpetersäure ziemlich bedeutenden Widerstand entgegen; zu den Producten der durch Erwärmen unterstützten Reaction gehören Pikrinsäure und Bernsteinsäure.

Hostmann und F. A. Flückiger (1) haben das *Urnenharz* untersucht, welches häufig in heidnischen Grabstätten sich findet; dasselbe besteht aus einer dunklen amorphen Masse, welche bei 100° weich wird, ohne zu schmelzen und einen an

(1) Arch. Pharm. [3] 7, 1.

Storax erinnernden Geruch verbreitet. Das Harz verbrennt mit rufsender Flamme und hinterläfst 1·58 bis 1·65 Proc. Asche, welche mit Salzsäure nicht braust, alkalisch reagirt und Mangan enthält. Petroleumäther, sowie Weingeist lösen von dem Harze wenig auf, Schwefelkohlenstoff löst mehr, Aether nimmt ungefähr 60 Proc. der Substanz auf. Das durch Aether extrahirte Harz ergab bei der Verbrennung 72·77 Proc. Kohlenstoff, 9·26 Proc. Wasserstoff. Bei der trockenen Destillation des Harzes wird ein braunes Oel erhalten, in welchem sich Pyrocatechin nachweisen läfst. Wird das Harz mit Kali geschmolzen, so entsteht ein chinonartiger Körper. Aus diesen Resultaten läfst sich nichts Sicheres über die Abstammung des Urnenharzes schliefsen, es geht nur daraus hervor, dafs es mit keinem der jetzt gebräuchlichen Harze identisch ist.

E. Paternò (1) hat in dem ätherischen Auszuge von *Zeora sordida var.* nach dem Auskrystallisiren der Usninsäure noch zwei krystallisirbare Substanzen aufgefunden, die Er *Zeorin* und *Sordidin* nennt. Ihre Trennung und Reinigung ist der geringen Quantität ($^1/_4$ Proc. der Flechte) wegen schwierig. Die ätherische Lösung wird verdampft und der braune zähe Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, welcher eine harzige Substanz entfernt. Der Rückstand wird mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol gekocht, so dafs fast alle noch vorhandene Usninsäure ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten das Zeorin vermischt mit etwas Usninsäure aus, während das Sordidin gelöst bleibt und durch weiteres Concentriren gewonnen wird. Man reinigt das *Zeorin* durch Behandlung mit Chloroform oder durch Kochen mit Kalilösung, welche nur die Usninsäure löst und krystallisirt es dann aus Aether-Alkohol um. Es bildet sehr kleine, aber vollkommen deutliche, farblose und durchsichtige, glasglänzende Pyramiden mit hexagonaler Basis. Es schmilzt bei 230 bis 231° und ist unzersetzt flüchtig. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es sehr wenig löslich, in

(1) In der S. 612 angeführten Abhandlung.

Wasser ganz unlöslich. Die Analyse führt zu der Formel $C_{12}H_{22}O$. Das Zeorin ist eine neutrale Substanz, welche durch Alkalien nicht angegriffen wird. Salpetersäure löst es unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung eines gelben, in Alkohol unlöslichen Harzes. Gegen verdünnte Schwefelsäure ist es ziemlich widerstandsfähig. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften kommt das Zeorin nahe mit dem *Betulin* (1) überein. — Das *Sordidin* stellt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose und durchsichtige Prismen oder Nadeln dar, welche bei etwa 180° schmelzen und sich unzersetzt verflüchtigen. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{18}O_{7}$.

Thierchemie.

E. Wildt (2) hat Versuche über die *Resorption und Secretion der Nahrungsbestandtheile im Verdauungskanale des Schafes* angestellt. Die Rohfaser erfährt vom 1. und 2. Magen an successive Verminderung, im 1., 2. und 3. Magen werden 10·81 Proc., im Labmagen 24·18 Proc., im Dünndarm 14·36 Proc., im Blinddarm 6·48 Proc. resorbirt, im Ganzen also 56·19 Proc. der im Futter enthaltenen Rohfaser. Die stickstofffreien Extractivstoffe werden in den drei ersten Magen bis zu 50 Proc. und durch Mitwirkung des Blinddarmes endlich bis 70 Proc. resorbirt. Von den Eiweifsstoffen werden in den ersten drei Magen 14·56 Proc. resorbirt, dann werden aber so stickstoffreiche Säfte secernirt, dafs der Dünndarm fast die Hälfte mehr Eiweifsstoffe enthält, als die aufgenommene Nahrung; im Blinddarme, Grimm- und Mastdarme findet dann weitere Resorption statt, so dafs 66 Proc. des im Futter enthaltenen Proteïns verdaut werden.

(1) Gmelin, 7, 1810. — (2) Chem. Centr. 1875, 40, 57, 72.

Von der Kieselsäure scheinen im Grimm- und Mastdarm 8 bis 9 Proc. resorbirt zu werden. Vom Kali werden zunächst bis 55 Proc. resorbirt, im Dünndarme findet geringe Secretion statt, dann von Neuem Aufsaugung, so daſs zum Schlusse 88·3 Proc. Kali resorbirt sind. Vom Natron werden schon im Beginn der Verdauung bedeutende Mengen secernirt, im Labmagen wird resorbirt, im Dünndarme wieder ausgeschieden, darauf findet nach und nach fast vollständige Resorption statt. Vom Kalk werden im Labmagen 59·47 Proc. resorbirt, dann wird derselbe wieder secernirt, im Mastdarminhalte sind 28 Proc. resorbirt. Die Magnesia scheint sich dem Kalke analog zu verhalten. Für das Eisen ist die Resorption in den drei ersten Magen am gröſsten, dann fällt dieselbe, ist im Dünndarme am geringsten und steigt darauf noch etwas. Die Phosphorsäure erleidet zunächst keine Resorption, weil phosphorsäurereiche Drüsensäfte sich dem Futter beimengen, im Dünndarm hat der Reichthum an Phosphorsäure seine gröſste Höhe erreicht, von jetzt an findet Resorption statt. Der Kreislauf der Phosphorsäure ist also dem des Kalkes gerade entgegengesetzt. Die Schwefelsäure wird zunächst resorbirt, im Labmagen bis zu 74 Proc., im Dünndarm findet plötzlich bedeutende Secretion, dann wieder Resorption statt. Vom Chlor werden in den drei ersten Magen 28 Proc. resorbirt, im Labmagen findet beträchtliche Secretion statt. Die Resorption oder Secretion der Gesammtasche ist abhängig von der gröſseren oder geringeren Ausscheidung der einzelnen Mineralbestandtheile. Im Dünndarme, wo sich an dem Verdauungsprocesse eine sehr bedeutende Menge von anorganischen Stoffen betheiligt, ist daher der Aschengehalt um 46 Proc. höher, als im Futter; zum Schlusse sind 41 Proc. Mineralbestandtheile resorbirt.

M. Schrodt, R. Pott, O. Kellner und H. Weiske (1) haben durch Versuche an Hammeln nachgewiesen, daſs in Folge des *Scheerens* eine bessere *Ausnutzung* des *Futters* nicht statt-

(1) Chem. Centr. 1875, 761.

findet, dafs nach dem Scheeren weniger Wasser consumirt wird, dafs nach dem Scheeren der Stickstoffumsatz vermehrt, der Stickstoffansatz jedoch vermindert werde. Die Frefslust steigt nach dem Scheeren bedeutend und es ist daher kaum zu bezweifeln, dafs überall dort, wo nach der Schur eine stärkere Production der Mastthiere beobachtet wurde, dieselbe von der eingetretenen gröfseren Frefslust und gröfseren Futterconsumtion herrührte.

M. Schrodt, R. Pott, O. Kellner und H. Weiske (1) haben durch Fütterungsversuche an Hammeln festgestellt, dafs kleine Mengen von *arseniger Säure* dem Futter beigegeben einen geringeren *Stickstoffumsatz* und bessere *Ausnutzung des Futters*, sowie einen reichlicheren *Ansatz von Stickstoff* veranlassen. Die bei Arsengenufs eintretende Vermehrung des Lebendgewichtes ist zum Theile auf Rechnung von Fleischansatz zu setzen.

Bergeron und L. l'Hôte (2) haben in der *Leber* und den *Nieren* normaler Menschen verschiedenen Alters *Kupfer* in geringer Menge nachgewiesen. Sie nehmen an, dafs dasselbe mit den Nahrungsmitteln in den Organismus gelange, zum Theile wieder ausgeschieden, zum Theile aber zurückgehalten und in den genannten zwei Organen abgelagert werde. — A. Devergie (3) bemerkt dazu, dafs Er schon im Jahre 1838 Mittheilung über das Vorkommen von Blei und Kupfer in der Asche des Magens und der Eingeweide des Menschen gemacht habe.

Rabuteau (4) hat durch Neutralisation des *Magensaftes* mit Chinin, Eindampfen, Behandeln mit Amylalkohol und Darstellen des krystallisirten, in Amylalkohol gelösten Chininsalzes nachgewiesen, dafs die freie Säure im Magensafte Salzsäure ist; Milchsäure hat Er im Magensafte nicht gefunden.

W. Epstein und J. Müller (5) haben den Einflufs verschiedener Substanzen auf die Wirksamkeit des *Leberfermentes*

(1) Chem. Centr. 1875, 777. — (2) Compt. rend. **80**, 268. — (3) Daselbst **81**, 54. — (4) Compt. rend. **80**, 61. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 679.

studirt. Verdünnte wässerige Carbolsäurelösung (1 : 300) hindert die Umsetzung des Glycogens in Zucker nicht, wenn man frische, zerkleinerte Leber damit zusammenbringt; diese Carbolsäurelösung schützt aber die Leber vor Fäulnifs lange Zeit. 5 proc. Lösungen von Chlornatrium und schwefels. Natron verhindern und beeinträchtigen die Umsetzung des Leberglycogens nicht; Alkalien verlangsamen die Umsetzung, Säuren hemmen sie vollständig, bei sehr grofser Verdünnung verlangsamen sie dieselbe noch sehr. Die Wirkung der Säuren ist nur eine vorübergehende; neutralisirt man dieselben, so kommt die Wirkung des Fermentes wieder zur Geltung. Ob auch die Kohlensäure hemmend wirkt, ist nicht mit voller Sicherheit ermittelt worden. Die Annahme Tiegel's, dafs die Umwandlung des Leberglycogens in Zucker mit dem Untergange der rothen Blutkörperchen zusammenhänge, bestätigen die Versuche von Epstein und Müller nicht; Sie stellten aus der mit Carbolsäurewasser befeuchteten und bei 30° eingetrockneten Leber durch Extraction mit Glycerin und Fällen mit Alkohol ein der Leber eigenthümliches Ferment dar, welches leicht und rasch Glycogen in Zucker überführt.

D. Scolosuboff (1) hat nachgewiesen, dafs bei Thieren, die mit *Arsenik* vergiftet wurden, die Hauptmasse desselben im Gehirn und Mark sich findet, während die Muskeln nur wenig davon enthalten. Er empfiehlt daher in gerichtlichen Fällen zur Auffindung des Arsens das Gehirn zu verwenden.

A. Boillot (2) empfiehlt auf Grund von Versuchen das *Ozon* zum *Conserviren* von *Fleisch, Milch* und anderen *Nahrungsmitteln,* welche leicht dem Verderben ausgesetzt sind.

C. Husson (3) beschreibt das Aussehen verschiedener *Hämatinverbindungen* unter dem Mikroskope; so die Verbindungen mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Borsäure, Essigsäure. Er giebt an, dafs man auch krystallisirte Verbindungen des

(1) Bull. soc. chim. [2] **24**, 124. — (2) Compt. rend. **81**, 1258. — (3) Compt. rend. **81**, 477.

Hämatins mit Phenol, Oxalsäure, Valeriansäure, Weinsäure, Citronensäure und Kieselsäure erhalten könne.

G. le Bon (1) verwandelt durch ein nicht näher beschriebenes Verfahren im luftverdünnten Raume bei Körpertemperatur das *Blut* in ein Pulver, welches in Wasser vollkommen löslich ist und durch Pepsin vollständig verdaut wird. Er empfiehlt dieses *Blutpulver* als sehr nahrhafte Substanz zur Verproviantirung von Truppen.

P. Bert (2) hat Versuche angestellt über die *Absorption des Sauerstoffs durch Blut* bei verschiedenem Druck; dieselben führen Ihn zu dem Schlusse, dafs eine Verbindung des Hämoglobins mit dem Sauerstoffe existirt, welche durch Schütteln von Blut mit Luft von gewöhnlichem Drucke erhalten wird; Vermehrung des Druckes vermehrt nicht den Sauerstoffgehalt dieser Verbindung, sie bleibt auch constant, wenn der Druck auf 1/4 Atmosphäre herabgemindert wird bei 16°, aber bei der Temperatur des Säugethierkörpers zersetzt sie sich in dem Mafse, als der Druck vermindert wird.

A. Gautier (3) verhindert die *Coagulation des Blutes*, indem Er dasselbe in einem mit Kochsalzlösung gefüllten Gefäfse auffängt und bei 8° 4 Proc. festes Kochsalz darin auflöst; durch ein mit Kochsalzlösung benetztes Filter kann er die Blutkügelchen abfiltriren und erhält das Plasma als ein fast ungefärbtes Filtrat, welches durch Einleiten von Kohlensäure nicht, wohl aber auf Wasserzusatz coagulirt. Das Plasma im Vacuum eingetrocknet und im trockenen Zustande selbst auf 110° erhitzt verliert nicht die Eigenschaft, zu coaguliren. Gautier schliefst aus Seinen Versuchen, dafs die Coagulation des Blutes nicht ein Act des Lebens oder Todes sei und dafs weder die Kohlensäure, noch die anderen gasförmigen Bestandtheile des Blutes dieselbe bewirken.

E. Mathieu und V. Urbain (4) bemerken dazu, dafs

(1) Compt. rend. **81**, 526. — (2) Compt. rend. **80**, 733. — (3) Bull. soc. chim. [2] **23**, 530; Compt. rend. **80**, 1360. — (4) Bull. soc. chim [2] **24**, 483; Compt. rend. **81**, 372.

die Verhinderung der Coagulation des Blutes bei 8° und darunter durch Kochsalzzusatz dadurch erklärlich sei, dafs von Kochsalzlösungen wenig Kohlensäure aufgenommen werde und dafs bei niederer Temperatur die Kohlensäure zum Fibrin geringe Anziehung besitze. Sie halten Ihre (1) Ansicht aufrecht, dafs die Kohlensäure die Ursache der spontanen Blutcoagulation sei und dafs das Fibrin während des Lebens im Plasma gelöst bleibe, weil die Kohlensäure in den rothen Blutkörperchen chemisch gebunden sei.

A. Gautier (2) erwidert darauf, dafs die Kohlensäure nicht die Ursache des Coagulirens des *Blutes* sein könne, denn 1. ist das Plasma noch coagulationsfähig, wenn dasselbe auch im Vacuum eingetrocknet und 1 Stunde auf 110° erhitzt worden war, also aller freien Kohlensäure beraubt ist; 2. tritt keine Coagulation ein, wenn in das 4 Proc. Kochsalz enthaltende Plasma Kohlensäure eingeleitet wird, obgleich von derselben so viel absorbirt wird, dafs eine ganz beträchtliche Fibrinausscheidung erfolgen müfste; 3. enthält das defibrinirte Blut eben so viel freie Kohlensäure, wie das fibrinhaltige, dessen Coagulation man durch Kochsalzzusatz verhindert hat.

F. Glénard (3) zeigt, dafs *Blut* in einer an beiden Enden geschlossenen Arterie oder Vene einem Thiere entnommen in dem Gefäfse wegen der Beschaffenheit seiner Wandungen geraume Zeit nicht coagulirt, sei es, dafs man Luft, Kohlensäure, Sauerstoff oder selbst Schwefelwasserstoff einwirken läfst, dafs aber durch die Einwirkung dieser Gase die Coagulationsfähigkeit des Blutes nicht aufgehoben wird; denn läfst man aus dem geöffneten Gefäfs das Blut auf eine Schale fliefsen, so wird sehr bald in Folge der Berührung mit einem fremden Körper Coagulation eintreten. Das Blut ist so lange lebend, als es coagulationsfähig ist, die Coagulation ist sein Tod.

E. Mathieu und V. Urbain (4) haben bei der Wieder-

(1) Jahresber. f. 1874, 929. — (2) Bull. soc. chim. [2] **24**, 531; Compt. rend. **81**, 899. — (3) Compt. rend. **81**, 102. — (4) Compt. rend. **81**, 535.

holung der Versuche von F. Glénard in viel kürzerer Zeit, besonders bei Einwirkung von Kohlensäure, die Coagulation des Blutes im verschlossenen Gefäſse beobachtet; Sie nehmen an, daſs Glénard vielleicht bei niedererer Temperatur arbeitete; daſs das Blut längere Zeit in der Kohlensäureatmosphäre nicht coagulire, lasse sich dadurch erklären, daſs die Kohlensäure durch die Gefäſswandung nur langsam eintreten könne und daſs das Blut bedeutende Mengen von Kohlensäure zu absorbiren vermöge.

F. Glénard (1) widerlegt die Einwendungen von Mathieu und Urbain, indem Er durch einen Versuch zeigt, daſs man Plasma, welches durch Absetzenlassen in dem Blutgefäſse von den Blutkörperchen getrennt wurde, eine Stunde lang mit groſsen Mengen freier Kohlensäure direct in Berührung lassen kann, ohne daſs Coagulation erfolgt, diese tritt jedoch sofort ein, wenn man das Plasma mit fremden Körpern in Berührung bringt, also z. B. aus dem Blutgefäſse in ein Glas entleert. Glénard spricht sich dahin aus, daſs die Kohlensäure bei der *spontanen Blutgerinnung* keine Rolle spiele, und daſs man, wenn jede andere Ursache der Coagulation ausgeschlossen ist, die coagulirbare Substanz des Blutes mit freier Kohlensäure in Berührung lassen kann, ohne daſs man Gerinnung zu befürchten hätte.

Oré (2) versichert, daſs man Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Alkohol, nachdem dieselben mit Wasser verdünnt worden sind, einem lebenden Thiere in die Blutgefäſse einspritzen kann, ohne daſs *Coagulation des Blutes* erfolgt.

A. Bergeron (3) hat Untersuchungen ausgeführt über die durch Veränderungen in den Gefäſswänden bewirkte *Coagulation des Blutes*.

(1) Compt. rend. **81**, 897; Bull. soc. chim. [2] **24**, 517. — (2) Compt. rend. **81**, 888, 990. — (3) Compt. rend. **81**, 788.

J. Doziel (1) theilt Beobachtungen über die *Wirkung des Ozons auf Blut* mit. Die Wirkung des Ozons äufsert sich zumeist auf die rothen Blutkörperchen; ihr Farbstoff wird ausgeschieden, das Blut färbt sich nach 15 Minuten dunkler; defibrinirtes Blut wird bei längerem Einwirken von Ozon in dünnen Schichten lackfarben; nach dieser Veränderung scheidet das Blut auf Zusatz von Alkohol, Aether oder Chloroform keine Hämoglobinkrystalle ab. Aus defibrinirtem Blut scheiden sich nach längerem Durchleiten von Ozon Flocken aus, welche nach dem Waschen mit Wasser vom Fibrin nicht zu unterscheiden sind. Bei fortgesetzter Wirkung des Ozons wird das Blut schmutzig gelbgrün und endlich farblos. Die Bildung des fibrinartigen Körpers ist wahrscheinlich durch die Veränderung des Hämoglobins bedingt. Hämatin wird durch Ozon gleichfalls entfärbt. Mit Kohlenoxyd vergiftetes Blut erlangt in kurzer Zeit die Eigenschaften normalen Blutes, wenn Ozon einwirkt, es scheidet sich dabei Kohlensäure aus. Kohlenoxydhaltiges Blut wird durch Ozon langsamer entfärbt als normales und verliert auch nicht so schnell die Fähigkeit, Hämoglobinkrystalle abzuscheiden. Die Veränderungen der Blutkörperchen durch Ozon dürfen nicht mit denen durch Kohlensäure identificirt werden.

Z. Pupier (2) constatirt durch eine Reihe von Versuchen, dafs durch innerlichen Gebrauch von doppelt-kohlens. Natron oder alkalischen Mineralwässern beim Menschen und bei Thieren das *Blut reicher an rothen Blutkörperchen* wird.

Signol (3) hat gefunden, dafs Blut von gesunden Pferden, welche erschlagen, oder durch die bei der Verbrennung von Holzkohle erhaltenen Gase erstickt worden waren, wenn es nach dem Tode noch wenigstens 16 Stunden im Cadaver bleibt, in der Menge von 24 Tropfen Ziegen oder Lämmern eingespritzt, auf diese Thiere tödtliche Wirkung ausübt.

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 481. — (2) Compt. rend. **80**, 1146. — (3) Compt. rend. **81**, 1116.

V. Feltz (1) hat Versuche über die *Wirkung von gefaultem Blute* an Thieren angestellt, welche folgende Resultate ergaben. Durch Einspritzen von gefaultem Blute in eine Vene läſst sich bei Thieren Septicämie erzeugen. Wenn Luft durch gefaultes Blut selbst längere Zeit durchströmt, so wird die giftige Eigenschaft desselben dadurch nicht vermindert, eine Verminderung tritt aber ein, wenn man reinen Sauerstoff durchströmen läſst. Wenn aus dem Blute die Gase ausgepumpt werden und dasselbe längere Zeit im Vacuum bleibt, so verliert es seine giftigen Eigenschaften. Feltz ist nicht der Meinung, daſs die giftige Substanz ein Gas ist. In allen Perioden der Fäulniſs und selbst nach dem vollständigen Eintrocknen an der Luft behielt das Blut die Eigenschaft, Septicämie hervorzubringen.

M. Nencki (2) fand die directen Methoden zur Bestimmung der Eiweiſskörper in der *Frauenmilch* unzuverlässig und empfiehlt daher, die Milch mit chroms. Blei einzutrocknen und dann nach Dumas' Methode die Stickstoffbestimmung auszuführen. Er theilt folgende analytische Resultate für Frauenmilch mit :

Tag nach der Geburt	Eiweiſs direct gefunden	Eiweiſs aus dem gefund. Stickstoff berechn.
12	1·6	2·26 Proc.
13	1·26	2·26 „
15	1·25	2·70 „
4	2·3	3·19 „
8	1·3	2·40 „
9	1·12	2·94 „
10	1·12	1·77 „
4	1·38	2·75 „

L. Liebermann (3) hat Untersuchungen über den *Stickstoff-* und *Eiweiſsgehalt* der *Frauen-* und *Kuhmilch* ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Bei der Methode von Brunner sowie von Hoppe-Seyler entzieht sich ein be-

(1) Compt. rend. 80, 553, 1338. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1047. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 118.

trächtlicher Theil der Eiweifskörper der Fällung, die Haidlen-sche Methode giebt die gesammten Milcheiweifsstoffe, auch durch Tannin können alle Eiweifsstoffe der Milch gefällt werden. Es giebt in der Milch aufser dem Caseïn und Albumin noch einen Eiweifskörper, der von den beiden genannten verschieden ist; andere stickstoffhaltige Substanzen aufser Eiweifsstoffe existiren in der Milch nicht. Liebermann zieht aus Seinen Analysen auch den Schlufs, dafs die Angaben von Seegen und Nowak (1) richtig sind, nach welchen zur genauen Bestimmung des Stickstoffes in Eiweifskörpern der Stickstoff als Gas abgeschieden und bestimmt werden müsse.

N. G. O. Coad (2) untersuchte 4 Sorten von käuflicher *Milch*. Er fand :

	Spec. Gew.	Fett	Feste Bestandtheile
Nr. 1.	1·026	3·24 Proc.	13·24 Proc.
2.	1·030	3·38 „	13·71 „
3.	1·028	1·77 „	11·89 „
4.	1·029	3·30 „	13·41 „

St. Macadam (3) hat 66 *Milch*proben von 46 Kühen aus Meiereien in Edinburgh und 7 Milchproben von einer Farm, wo die Kühe auf einer guten Hutweide ihre Nahrung fanden, untersucht und folgende mittlere Zahlen erhalten :

	Edinburgher Milch	Milch von der Farm
Summe der festen Bestandtheile	12·27	12·77 Proc.
Fett	2·58	2·88 „
Asche	0·71	0·71 „

Nach den einzelnen Analysen von Macadam wird die Güte der Milch beeinflufst durch das Futter, das Wasser im Futter, die Temperatur des Stalles, die Jahreszeit, die Race der Kuh, ihr Alter, die Zeit des Kalbens und den Gesundheitszustand. Unverfälschte Milch aus Stadt-Meiereien sollte nach Macadam haben :

(1) Jahresber. f. 1873, 915. — (2) Am. Chemist 6, 45. — (3) Am. Chemist 5, 419; 6, 30.

Das spec. Gewicht ungefähr	.	1·08	
Rahm nicht unter . . .	.	6	Vol.-Proc.
Feste Bestandtheile nicht unter	.	11	Proc.
Fett „ „	.	2	„
Asche „ „	.	0·65	„

Voelcker (1) erhielt bei der Untersuchung der Morgen- und Abend-*Milch* von der Royal Agricultural College Farm, Cirencester, für die verschiedenen Monate im Jahre 1863 folgende Resultate :

		Wasser	Butter	Caseïn u. Albumin	Milch-zucker	Asche
Januar	Morgens	87·70	2·60	2·94	5·82	0·94
„	Abends	87·40	2·28	2·87	6·56	0·89
Februar	Morgens	87·50	2·58	3·44	5·44	1·04
„	Abends	86·40	2·53	3·87	5·56	1·14
März	Morgens	88·60	2·71	2·48	5·35	0·91
„	Abends	88·16	2·96	2·62	5·55	0·77
April	Morgens	87·50	3·15	2·94	5·60	0·81
„	Abends	89·00	2·47	2·69	5·08	0·76
Mai	Morgens	88·20	2·42	3·12	5·49	0·77
„	Abends	87·80	2·71	2·87	5·85	0·77
Juni	Morgens	87·30	3·05	3·00	5·89	0·76
„	Abends	87·30	2·94	2·87	6·05	0·84
Juli	Morgens	88·70	2·22	2·94	5·38	0·76
„	Abends	87·80	3·61	2·81	5·10	0·68
September	Morgens	89·91	1·99	2·94	4·48	0·64
„	Abends	90·70	1·79	2·81	4·04	0·66
October	Morgens	87·60	3·90	2·87	4·84	0·79
„	Abends	90·30	2·99	2·37	3·76	0·58
November	Morgens	87·10	3·41	2·94	5·41	1·14
„	Abends	86·20	3·78	3·19	5·68	1·15
December	Morgens	86·70	3·74	2·87	5·92	0·77
„	Abends	86·00	4·12	3·62	5·46	0·80.

C. A. Cameron (2) hat *Milch*analysen ausgeführt, u. a. 40 Analysen von Milch, welche von Kühen aus Dubliner Meiereien stammt, 14 *Stutenmilch*analysen und 2 *Schweinemilch*analysen. Er erhielt folgende Mittelzahlen :

(1) Chem. News 22, 26; Am. Chemist 5, 412. — (2) Chem. News 21, 54.

	Kuh	Stute	Schwein
Wasser	87·00	90·310	81·760
Fett	4·00	1·055	5·830
Eiweißkörper	4·10	1·953	6·180
Zucker	4·28	6·285	5·335
Mineral. Stoffe	0·62	0·397	0·895.

N. Gerber (1) untersuchte *Kuh-* und *Frauenmilch.* Er fand :

	Kuhmilch, Mittel aus 4 Analysen	Fauenmilch						
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Spec. Gewicht	1·0262	1·027	1·031	1·029	1·028	1·031	1·0215	
Alter der Frau	—	33 J.	32	23	27	25	23	
Wasser	86·21	88·02	86·22	84·86	86·62	87·57	93·17	Proc.
Butter	4·18	2·90	4·54	5·23	4·64	3·44	2·15	„
Caseïn + Albumin	4·43	1·60	2·81	2·74	2·03	2·03	1·06	„
Zucker	4·28	7·03	5·96	6·40	6·46	6·27	3·46	„
Salze	0·86	0·31	0·41	0·75	0·22	0·67	0·14	„
Reaction	schwach sauer	neutral	neutral	alkalisch	neutral	neutral	neutral.	

A. Wynter Blyth (2) fand in der *Milch einer an der Viehseuche erkrankten Kuh* Formelemente, welche die Milch gesunder Kühe nicht enthält; auch die chemische Zusammensetzung fand Er verändert :

	Wasser	Fett	Caseïn	Milchzucker	Asche	
Milch gesunder Kühe enthält im Mittel	87·550	3·070	4·160	4·760	0·730	Proc.
Milch einer Kuh am 1. Tage d. Erkank.	91·289	0·390	2·899	4·809	0·663	„
„ „ „ „ 2. „ „ „	79·903	5·010	14·380		0·707	„
„ „ „ „ 2. „ „ „	86·320	3·838	9·135		0·707	„
„ „ „ „ 3. „ „ „	87·676	0·891	3·948	7·152	0·333	„
„ „ „ „ 4. „ „ „	83·852	7·798	3·469	4·669	0·212	„
„ „ „ „ 5. „ „ „	87·900	1·062	10·376		0·662	„
„ „ „ „ 7. „ „ „	86·067	1·587	10·849		0·507	„
„ „ „ „ 14. „ „ „	83·882	3·961	11·478		0·679	„

Die Kügelchen des Butterfettes in der Milch der kranken Kuh zeigten das Bestreben, sehr leicht sich mit einander zu vereinigen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **23**, 342. — (2) Chem. News **32**, 244; Am. Chemist **6**, 226.

J. W. Thomas (1) findet das von Wynter Blyth beschriebene Aussehen der Milch an Viehseuche erkrankter Kühe bestätigt, die chemische Untersuchung ergab Ihm folgende abweichende Resultate :

	Wasser	Fett	Caseïn	Milch-zucker	Asche
Milch am 3. Tage der Erkrankung	76·40	9·91	8·01	4·69	0·99
„ „ 5. „ „ „	78·38	8·26	8·22	4·25	0·89
„ „ 4. „ „ „	81·80	7·01	5·92	4·47	0·80
„ „ 5. „ „ „	82·39	4·60	6·00	6·20	0·81
„ „ 3. „ „ „	84·04	3·86	5·43	5·94	0·73
„ „ 6. „ „ „	86·87	4·01	4·08	4·39	0·70.

J. M. Merrick (2) liefert Beiträge zur Kenntnifs der *Milchverfälschung*.

Ratti (3) beobachtete Erkrankungen bei Personen, welche *Ziegenmilch* genossen hatten von Ziegen, die auf einer Hutweide ihre Nahrung suchten, auf der *Conium maculatum, Clematis vitalbula, Colchicum autumnale* und *Plumbago Europaea* wuchsen; Er nimmt an, dafs die giftigen Substanzen dieser Pflanzen in die Milch übergehen.

F. Garrigou (4) hat in der Asche von 100 l der *Molke* von Luchon gefunden :

Calcium- und Magnesiumphosphat	2·189
Natriumphosphat	0·355
Kohlensaures Natron . .	1·040
Chlorkalium	2·410
Fluorkalium	0·008
Schwefelsaures Kalium . .	0·165
Kieselsaures Kalium . .	0·004
Kohlensaures Kalium . .	0·664
Kieselsäure	0·001
Eisenoxyd	0·0009
Kupfer	Spuren
Blei	Spuren ?
Verlust	0·017
	6·8589.

(1) Chem. News 32, 244; Am. Chemist 6, 224. — (2) Am. Chemist 6, 201. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 47. — (4) Compt. rend. 80, 490.

V. A. Jagielski (1) macht weitere Mittheilungen (2) über *Kumys*, betreffend die verschiedenen Arten desselben und die therapeutische Verwendung.

E. Salkowski (3) hat zur weiteren Entscheidung der Frage über die *Entstehung des Harnstoffes* Hunde mit *Sarkosin* gefüttert; Er fand in Harn und Fäces den Stickstoff der eingeführten Nahrung und ein kleines Plus wieder; die Schwefelausscheidung zeigte eine bedeutende Steigerung; der Harnstoff zeigte keine Veränderung, geschweige vollständiges Verschwinden, wie Schultzen angiebt, und es war nur eine geringe Menge Methylhydantoïnsäure gebildet worden; den von Schultzen beschriebenen schwefelhaltigen Körper enthielt der Harn nicht. Die Bildung grofser Mengen Uramidosäure aus Sarkosin ist demnach nicht constant. Versuche mit Benzamid, welches im Organismus in Hippursäure übergeht, am Menschen und Hunde, ergaben bei der beträchtlichen Bildung von Uramidosäure vermehrte Ammoniakausscheidung, beim Kaninchen dagegen die letztere nicht.

E. Baumann und J. von Mering (4) haben Untersuchungen über das *Verhalten des Sarkosins im thierischen Organismus* angestellt. Indem Sie Menschen und einem Hunde gröfsere Mengen Sarkosin mit der Nahrung verabreichten und den Harn untersuchten, konnten Sie feststellen, dafs der Harn im ersten Falle Harnsäure, im zweiten Kynurensäure enthielt, dafs der Harnstoff nicht verschwunden war, dafs der Harn keine wesentlichen Mengen von Methylhydantoïnsäure enthielt und dafs das Sarkosin unverändert den Organismus verlassen hatte, indem es sich im Harne als solches wiederfand. Die Angabe von Schultzen, dafs Sarkosin den Stoffwechsel der Vögel derart beeinflusse, dafs die Harnsäure aus dem Harne verschwinde, fanden Baumann und v. Mering nicht bestätigt. Die irrthümlichen Angaben von Schultzen bezüglich des Verschwindens des Harnstoffes bei Sarkosinfütterung beruhen möglicher-

(1) Am. Chemist 5, 448. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1071. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 116. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 584.

weise auf dem Umstande, daſs Sarkosinlösung mit Quecksilbernitrat keinen Niederschlag giebt und auch die Fällung von vorhandenem Harnstoffe hindert.

E. Salkowski (1) bemerkt dazu, daſs Er im Wesentlichen mit den Angaben von Baumann und v. Mering übereinstimme, daſs er aber der Meinung sei, nicht alles Sarkosin verlasse den Körper unverändert, sondern ein Theil werde als Methylhydantoïn und Methylharnstoff ausgeschieden; ebenso nimmt Er entgegen Ihren Ausführungen an, daſs die Bildung gröſserer Mengen von Methylhydantoïnsäure aus Sarkosin im Organismus mancher Individuen immerhin erfolgen könne.

W. Kühne (2) erhält *Indol* bei der Destillation von zersetztem Pankreassecrete, oder von Verdauungsmischungen des Infuses der Drüse mit Eiweiſsstoffen, sowie auch durch Extraction der nach Indol riechenden Massen mit Aether. Ebenso erhält Er dasselbe beim Erhitzen von trockenem Albumin mit dem 8 fachen Gewicht Aetzkali bis zur Rothgluth. Sein Indol ist indessen nicht rein, da es weit über 52° schmilzt.

M. Nencki und Fr. Frankiewicz (3) beschreiben eine Methode zur Darstellung des *Indols* aus dem Eiweiſs. Der Körper besitzt alle Eigenschaften jenes Indigoabkömmlings und schmilzt bei 52°. Die Zusammensetzung des rothen Indolfarbstoffs entspricht am besten der Formel des Nitrosoindols $C_8H_6(NO)N$. Derselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in violettrothen Nädelchen, wird aber bei längerer Digestion von diesem Reagens in eine braunrothe Substanz übergeführt. Seine Menge beträgt 0·3 Proc. des verwendeten Albumins.

M. Nencki (4) bestimmte die Dampfdichte des Indols. Er vergast bei 52° schmelzendes reines Indol mit Hülfe von Naphtalindämpfen vollkommen und findet die Dampfdichte gleich 4·45. Dieses Resultat führt zur Molekularformel C_8H_7N des Indols. Dasselbe siedet erst bei 245 bis 246° unter Zersetzung, vergast

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 638. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 206. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 336. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1517.

aber vollkommen unzersetzt bei 218° (?). — Die Analysen der mittelst Schwefelammonium aus dem Einwirkungsproduct von rauchender Salpetersäure auf Indol bereiteten Substanz lassen die Wahl zwischen den Formeln $C_{16}H_{13}N_3$ und $C_{16}H_{14}N_3$.

M. Nencki (1) bereitet rothes salpetersaures *Nitrosoindol* ($C_{16}H_{13}(NO)N_2NO_3H$), indem Er zu der Verdauungsflüssigkeit wenige cbcm Salzsäure, viel abgerauchte Salpetersäure fügt und der Destillation unterwirft. Der Körper löst sich mit dunkelrother Farbe leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Wasser und fast nicht in salpetersäurehaltigem Wasser, beim Trocknen der Substanz im Vacuum erfolgt Zersetzung, beim Erhitzen derselben lebhaftes Verpuffen. Das freie Nitrosoindol läſst sich nicht gewinnen. Das *salzs. Salz* bildet rothe, amorphe, sehr unbeständige Flocken. Das Nitrosoindol wird von reducirenden Substanzen, so von alkoholischem Schwefelammonium schnell in *Hydrazoindol* [$(C_{16}H_{13}N_2)N_2H_x$] übergeführt. Dieses löst sich in Alkohol und Aether und bildet gelbe glänzende Nadeln. Es schmilzt bei 140° zu einer tief blauen Masse, welche bei höherer Temperatur Ammoniak entwickelt und verkohlt. Das Hydrazoindol löst sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung wird beim Erhitzen roth. Säuren und Alkalien verwandeln die Substanz in einen dunkelbraunen Farbstoff, welchen Nencki für *Azoindol* hält. Derselbe verbreitet sich über die Bildung des Indols im Organismus und giebt eine geeignetere Gewinnungsmethode dieser Substanz. Aus dem Harn eines mit einem g Indol gefütterten Hundes vermag Er nach der Behandlung desselben mit Salzsäure und Chlorkalklösung gröſsere Mengen Indigo abzuscheiden. Ozon führt in Wasser suspendirtes Indol in Indigo über.

A. Martin, C. Ruge und R. Biedermann (2) haben Analysen vom *Harne Neugeborener* ausgeführt.

W. Zuelzer (3) hat einige Bestimmungen der *relativen*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 722. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1185. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1670.

Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile vorgenommen. Bei reiner Fleischnahrung enthält der Harn des Hundes auf 100 Stickstoff 12 bis 14 Phosphorsäure, bei Fütterung mit Kartoffeln und Brot auf 100 Stickstoff 20 bis 30 Phosphorsäure. Beim gesunden Menschen im Alter von 20 bis 25 Jahren bei gemischter, ausreichender Nahrung zeigt der Harn auf 100 Stickstoff 17 bis 19 Phosphorsäure, bei Fleischnahrung nimmt die Phosphorsäuremenge ab, bei vegetabilischer Nahrung nimmt sie zu. Tageszeit und Gesundheitszustand haben auf das relative Verhältniſs der beiden Stoffe merklichen Einfluſs. Im normalen Zustande werden beim Menschen auf 100 Stickstoff 12 bis 14 Schwefelsäure, 0·3 bis 0·7 Kalk und 0·6 bis 1·0 Magnesia ausgeschieden.

v. Mering und Musculus (1) haben den *Harn* von Individuen untersucht, welche längere Zeit hindurch Abends 5 bis 6 g *Chloralhydrat* genommen hatten; der Harn reagirte stark sauer, reducirte alkalische Kupferlösung, enthielt weder Chloroform, noch Ameisensäure, noch Zucker, wohl aber geringe Mengen von Chloralhydrat und zeigte linksseitige Circumpolarisation; diese letztere Eigenschaft kommt einer Säure zu, welche Sie *Uro-Chloralsäure* nennen, sie wird aus dem eingedampften, mit Schwefelsäure angesäuerten Harn durch ein Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen. Diese neue Säure krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, löst sich in Wasser, Alkohol, in einem Gemisch von Alkohol und Aether, ist in reinem Aether dagegen unlöslich, mit Kalium, Natrium, Baryum, Kupfer giebt sie gut krystallisirte Salze; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_7H_{12}Cl_2O_6$ ausgedrückt.

David (2) hat einen *Harn*, welcher die Fehling'sche Lösung stark reducirte und optisch unwirksam war, also keinen Zucker enthielt, untersucht. Nachdem Er mit Bleiessig und einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge Ammoniak gefällt hatte, schied sich aus dem Filtrate nach längerem Stehen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 662; Bull. soc. chim. [2] 23, 486; Compt. rend. 80, 959. — (2) Bull. soc. chim. [2] 23, 285.

ein Niederschlag aus, welcher nach Zersetzen mit Schwefelsäure und Abscheiden der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryt den die Fehling'sche Flüssigkeit reducirenden Körper lieferte; eine genauere Untersuchung desselben wurde nicht vorgenommen.

F. W. Pavy (1) erzeugte bei Hunden künstlich *Glycosurie*, indem Er defibrinirtes arterielles Blut durch die Leber strömen liefs; Speichel statt des Blutes angewendet bewirkte keine Glycosurie. Nach Einathmen von Sauerstoff, sowie von Kohlenoxyd beobachtete Pavy gleichfalls das Auftreten von Zucker im Harn.

W. Markownikoff (2) fand im *Harne* eines *Diabetikers Aceton;* Er konnte nicht entscheiden, ob dasselbe aus den Elementen des Organismus, oder aus dem dem Kranken verabfolgten Glycerin entstanden sei.

E. Jacquemin (3) verwendet die von Ihm (4) entdeckte Reaction auf *Carbolsäure* zum Nachweise derselben in *Blut, Harn, Milch* und *Organen.* Er extrahirt mit verdünnter Schwefelsäure, fügt zur Flüssigkeit, nachdem dieselbe von den unlöslichen Substanzen befreit ist, Alkohol, filtrirt, destillirt im Wasserbade den Alkohol ab, schüttelt den Destillationsrückstand mit Aether aus und behandelt den nach freiwilligem Verdunsten des Aethers von der ätherischen Lösung bleibenden Rückstand mit Anilin und unterchlorigs. Natrium, bei Gegenwart von Carbolsäure tritt Blaufärbung ein.

H. Schwarz (5) erhielt aus dialysirtem *Kuhharn* wenig Hippursäure, dagegen beträchtliche Quantitäten von Harnstoff.

H. Weiske (6) fand im *Harne* eines stark leukämischen *Schafbockes Xanthin* und Harnsäure.

E. Vogt (7) untersuchte den Harn und die Fäces eines 60jährigen Mannes, der seit mehreren Jahren täglich 1·3 g Morphium innerlich und 1 g in Form subcutaner Injectionen

(1) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 539; **24**, 51. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1683. — (3) Am. Chemist **6**, 14. — (4) Jahresber. f. 1873, 705. — (5) Dingl. pol. J. **218**, 218. — (6) Zeitschr. f. Biologie **11**, 254. — (7) Arch. Pharm. [3] **7**, 23.

verbrauchte. Er fand im Harne keine Spur von Morphium, während die Fäces quantitativ bestimmbare Mengen davon enthielten.

R. H. Chittenden (1) erhielt bei der Untersuchung eines *Darmsteines* von einem Pferde folgende Resultate :

	1. Schichte	2. Schichte	3. Schichte	Kern
P_2O_5	28·10	28·14	28·84	28·14 Proc.
MgO	16·84	16·87	16·88	16·58 „
$(NH_4)OH$	12·57	12·59	12·61	12·61 „
H_2O	41·72	41 80	41·66	41·96 „
In Salpetersäure unlösl. Rückstand	0·74	0·58	0·58	0·60 „

J. L. W. Thudichum (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Bilirubin* fortgesetzt. Bilirubin giebt beim kurzen Behandeln mit Bromdampf und Erwärmen auf 100°, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht, ein *Monobrombilirubin* von der Zusammensetzung $C_9H_8BrNO_2$, welches in concentrirter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure löslich ist; bei längerer Einwirkung des Bromdampfes entsteht *Dibrombilirubin* $C_9H_7Br_2NO_2$; dieses löst sich in Alkohol mit violetter Farbe, in Eisessig wie in concentrirter Schwefelsäure purpurfarben. Joddampf wirkt zwischen 80 und 100° auf Bilirubin nicht ein. Trockenes Bilirubin wird durch trockenes Chlor sofort gebleicht; Bilirubin in Chloroform gelöst giebt bei 15° mit Chlor behandelt *Trichlorbilirubin* $C_9H_6Cl_3NO_2$, bei 100° *Tetrachlorbilirubin*, vielleicht auch etwas *Pentachlorbilirubin*. Thudichum hebt hervor, dafs die Annahmen von Maly, Heynsius, Campbell und Stockvis, das Bilirubin werde durch Brom oxydirt, unrichtig sind. Thudichum hat die Versuche von Maly (4) über *Hydrobilirubin* und die von Jaffé über *Urobilin* wiederholt und ist zu anderen Resultaten gelangt; gegenüber den Ansichten Städeler's hält Thudichum Seine für das Bilirubin aufgestellte Formel aufrecht.

(1) Sill. Am. J. [3] 10, 195. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 389. — (3) Jahresber. f. 1868, 826. — (4) Jahresber. f. 1872, 938.

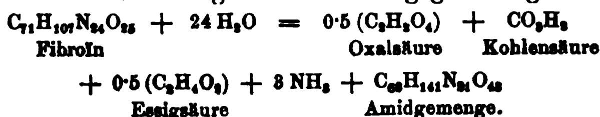
R. Maly (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Gallenfarbstoffe* fortgesetzt. Zur Darstellung von *Bilirubin* empfiehlt Er die *Gallensteine vom Ochsen*. Eine Analyse eines solchen Gallensteines ergab :

Lösliche Gallenstoffe	18·09	Proc.
Darin Asche	2·84	"
Aetherextract (Fett)	5·28	"
Phosphate und an Bilirubin gebundene Erden	1·41	"
Bilirubin	28·10	"
Rückstand und Verlust	47·13	"

Durch die Analyse des Biliverdins und die Bestimmung der Menge von *Biliverdin*, welche aus einer gewogenen Menge von *Bilirubin* entsteht, kann Maly die von Ihm früher aufgestellte Formel des Biliverdins $C_{16}H_{18}N_2O_4$ stützen.

C. Méhu (3) fand das spec. Gew. des *Cholesterins* (bezogen auf destillirtes Wasser von 20° als Einheit) 1·046.

P. Schützenberger und A. Bourgeois (4) haben Studien über die Constitution des *Fibroïns* und der *Seide* angestellt, indem Sie die Methode des Kochens mit Barytwasser anwendeten. Sie stellen folgende Zersetzungsgleichung auf :



$$\underset{\text{Fibroïn}}{C_{71}H_{107}N_{24}O_{25}} + 24\,H_2O = \underset{\text{Oxalsäure}}{0{\cdot}5\,(C_2H_2O_4)} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_3H_2}$$

$$+ \underset{\text{Essigsäure}}{0{\cdot}5\,(C_2H_4O_2)} + 3\,NH_3 + \underset{\text{Amidgemenge.}}{C_{68}H_{141}N_{21}O_{43}}$$

Das Fibroïn unterscheidet sich vom Eiweifs durch das Fehlen der Säuren $C_nH_{2n-1}NO_2$ in seinen Zerlegungsproducten, durch das Vorhandensein einer bedeutend geringeren Menge der amidirten Säuren der Acrylreihe und endlich dadurch, dafs die amidirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-1}NO_2$ hier nur durch niedere Glieder ($n = 2, 3, 4$) vertreten sind, während vom Eiweifs höhere ($n = 4, 5, 6$) erhalten werden. Die Rohseide gab ähnliche Resultate, wie das Fibroïn, so dafs *Sericin* und *Fibroïn* gewifs nahezu gleich constituirt sind.

(1) Ann. Chem. 175, 76. — (2) Jahresber. f. 1872, 838. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 33. — (4) Compt. rend. 81, 1191.

N. H. Chittenden (1) fand in dem Muskelgewebe von *Pecten irradians,* welches an den östlichen Küsten der vereinigten Staaten als Nahrungsmittel sehr geschätzt wird, bedeutende Mengen von *Glycogen* und *Glycocoll.* Als Zusammensetzung des eſsbaren Theiles der Muschel wurde durch die Analyse gefunden :

	1.	2.	
Wasser	79·60	80·25	Proc.
Feste Theile	20·40	19·75	„
Asche	1·26	1·24	„
Stickstoffhaltige Substanz . .	15·68	15·04	„
Fett	0·33	0·32	„
Stickstofffreie Substanz . .	3·13	3·15	„

Robertson (2) macht Mittheilungen über die Gewinnung von *vegetabilischem* und *Bienenwachs* in Japan.

Ebert (3) fand in dem *Leichenwachse : Palmitinsäure, Margarinsäure und Oxymargarinsäure;* die letztere von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_3$ ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, giebt ein amorphes, lichtbeständiges Silbersalz und ein in Alkohol ziemlich leicht lösliches, krystallisirbares Magnesiumsalz.

T. L. Phipson (4) macht weitere Mittheilungen (5) über das *Noctilucin;* dieses ist eine stickstoffhaltige schleimige Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol, Aether sich nicht löst, aber mit Wasser und Glycerin sich mischen läſst, frisch riecht es schwach nach Caprylsäure, von Säuren und Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst, beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, auch mit Wasser gemischt zerlegt es sich nach wenigen Tagen unter Entwicklung von Ammoniak. Im feuchten Zustande absorbirt es Sauerstoff und giebt Kohlensäure ab; beim Eintrocknen entsteht eine amorphe häutige Masse, das Mucin. Das Leuchten soll nach Phipson auf Oxydations-

(1) Ann. Chem. 178, 266; Sill. Am. J. [3] 10, 26; Chem. News 32, 66. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 584. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 775. — (4) Chem. News 32, 220. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1872, 841.

wirkung beruhen, es erfolgt in Sauerstoffgas intensiver als in Luft, am schönsten in ozonhaltiger Luft. Phipson ist der Ansicht, dafs das Noctilucin einen ähnlichen chemischen Charakter besitze, wie Leucin oder Kreatin.

Wurm (1) hat aus der *Rose* des *Auerhahnes* durch Chloroform einen Farbstoff extrahirt, den Er *Tetronerythrin* nennt; derselbe ist auch in Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol löslich, Chlorwasser entfärbt ihn, concentrirte Schwefelsäure macht ihn zuerst indigoblau, dann schwarz, Salpetersäure zuerst gelb, dann schwarz.

A. und G. de Negri (2) haben den *Farbstoff der Purpurschnecken* untersucht; sie zerlegen denselben in zwei Farbstoffe, deren einer identisch mit *Indigotin* ist.

Ueber die Wirkung des *Scorpiongiftes* auf Thiere hat Jousset de Bellesme (3) Versuche angestellt.

H. Schwarz (4) fand in einem *Fledermausguano*, der aus einer Höhle bei Raab in Ungarn stammte :

	I.	II.
Stickstoff	0·98 bis 0·84	0·70 Proc.
Phosphorsäure	11·03	10·56 „
Sand	—	32·80 „
Glühverlust	—	31·62 „

A. Moriggia und A. Battistini (5) haben Versuche über die Wirkung des *Leichengiftes* angestellt. Alte faule Cadaver enthalten mehr von dem Gifte, als frische; die Wirkung ist ähnlich der des Curare und mancher anderer heftig wirkender Alkaloïde. Sie glauben, dafs in den Cadavern mehrere giftige Substanzen enthalten sind.

C. Binz (6) hält gegenüber E. Schaer (7) Seine Angaben aufrecht, dafs einzelne Pflanzenbasen, wie Chinin, Morphin,

(1) Württemb. naturw. Jahreshefte **31**, 61. — (2) Gazz. chim. ital. 1875, 437. — (3) Instit. 1875, 22. — (4) Dingl. pol. J. **218**, 215. — (5) Gazz. chim. ital. 1875, 472. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 82. — (7) Jahresber. f. 1874, 981.

einen *hemmenden Einflufs auf die durch das Oxyhämoglobin bewirkten Oxydationsvorgänge* ausüben.

E. Schaer (1), der auf einem andern Wege die Wirkung der Alkaloïde bei organischen Oxydationsvorgängen studirt hatte und zu anderen Ergebnissen gekommen war, als Binz, hat Seine Versuche mit demselben Resultate, wie früher, wiederholt.

Rofsbach (2) theilt auf Grund vieler Versuche mit, dafs durch kleine Dosen *lähmender Gifte* die tödtliche Wirkung *erregender Gifte* aufgehoben werden könne, falls der Antagonismus an ein und demselben lebenswichtigen Organe zum Ausdruck kommt. Ein durch ein lähmendes Gift in seinen Lebensfunctionen vernichtetes Organ kann aber durch ein dasselbe Organ im normalen Zustande erregendes Gift nicht wieder belebt werden, ein doppelseitiger Antagonismus der beiden Giftarten existirt demnach nicht.

Im Anschlusse an frühere Arbeiten (3) über die *Wirkung der Pflanzenbasen* theilt Rofsbach (4) mit, dafs Er chemische Veränderungen des lebendigen Muskels durch *Veratrin*, ferner für *Chinin*, *Nicotin*, *Strychnin* einen hemmenden Einflufs auf die Peptonisirung von in Verdauung begriffenen Albuminaten beobachtet habe.

R. Buchheim (5) ist der Ansicht, dafs die *Wirkungen des Leberthranes* die eines leicht verdaulichen Fettes sind; die leichte Verdaulichkeit ist durch den steten Gehalt des Leberthranes an freien Fettsäuren bedingt.

Rabuteau (6) hat an sich Versuche über die *Wirkung des Eisenchlorürs* angestellt; Er fand, dafs der Urin beim Gebrauche des Eisenchlorürs bedeutend mehr Säure enthält, als sonst und dafs sowohl die Summe der festen Bestandtheile als der Harnstoff im Urin vermehrt erscheinen; Rabuteau schliefst daraus, dafs das Eisenchlorür in geringen Mengen angewendet den Stoffwechsel beschleunige.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 140. — (2) N. Rep. Pharm. 24, 429. — (3) Jahresber. f. 1873, 883. — (4) N. Rep. Pharm. 24, 430. — (5) N. Rep. Pharm. 24, 272. — (6) Compt. rend. 80, 1169.

Ueber die *Wirkung des Jodkaliums* haben C. Binz (1) und H. Kämmerer (2) weitere Mittheilungen (3) gemacht. Kämmerer bekämpft die Einwände, welche R. Buchheim (4) gegen Seine Ansichten gemacht hat.

J. Pristley (5) fand in Bezug auf die *physiologischen Wirkungen des Vanadiums* : 1. Dafs das Vanadium giftig ist. 2. Dafs die Symptome der Vergiftung von der Art der Einverleibung des Vanadiums unabhängig sind. 3. Dafs die Symptome der Vergiftung folgende sind : Paralysis, Convulsionen, Schläfrigkeit, blutige, flüssige Stühle, Schleim in den Eingeweiden nach dem Tode, Veränderungen in der Respiration, Sinken der Temperatur, verlangsamter Puls. 4. Dafs die lethale Dosis pro kg eines Kaninchens zwischen 0·00918 und 0·01466 g Vanadpentoxyd liegt.

Th. Husemann (6) hat die *Wirkungen* der *Lithiumverbindungen* und des *Thymols* auf den thierischen Organismus studirt und gefunden, dafs diese Körper unter die Gifte zu zählen sind; die Wirkungen der Lithiumsalze sind denen der Kaliumsalze ähnlich, das Thymol ist weniger giftig, als die Carbolsäure und weicht in seiner Wirkungsweise von der der letzteren bedeutend ab.

Dujardin-Beaumetz und Audigé (7) haben die *physiologischen Wirkungen des Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohols* zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Sie fanden, dafs mit der Zunahme des Molekulargewichtes auch die schädliche Wirkung zunimmt; die Art der Wirkung ist dieselbe; durch den Magen einverleibt wirken die Alkohole heftiger, als wenn sie unter die Haut injicirt werden.

Rabuteau (8) bemerkt dazu, dafs Er schon im Jahre 1870 als Resultat Seiner Versuche mitgetheilt habe, die Alkohole der

(1) N. Rep. Pharm. 24, 66. — (2) Daselbst, 300. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 946. — (4) N. Rep. Pharm. 24, 281. — (5) Lond. R. Soc. Proc. 24, 40. — (6) Arch. Pharm. [3] 7, 228. — (7) Compt. rend. 81, 192. — (8) Daselbst, 631.

Reihe $C_nH_{2n+2}O$ seien um so giftiger, je höher zusammengesetzt sie sind.

J. G. M. Kendrick und J. Dewar (1) haben die Ergebnisse Ihrer (2) Untersuchungen über die *physiologische Wirkung der Chinolin- und Pyridinbasen* ausführlicher mitgetheilt.

J. Jobst (3) theilt die Ergebnisse von Versuchen über die *Wirkung des Conchinins* mit, welche von Ritter Macchiavelli im Militärspitale zu Mailand vorgenommen wurden. Es geht aus den mitgetheilten Krankengeschichten hervor, dafs die therapeutische Wirksamkeit des Conchinins eine sehr bedeutende, der des Chinins jedenfalls ebenbürtige ist. Die Conchininsalze haben den Vortheil der leichten Löslichkeit für sich und bringen bei nervösen, geschwächten Individuen fast keine narcotischen Erscheinungen hervor.

Haller (4) theilt die Resultate mit, welche Er bei Fieberkranken durch Anwendung von *citronens. Chinoïdin* erzielte; dieselben sind so günstig, dafs Er das Präparat als wohlfeiles Fiebermittel empfiehlt.

Gallois und Hardy (5) haben die Wirkung der giftigen Substanz, welche in der Rinde von *Erytrophlaeum guineense* enthalten ist, an Thieren untersucht und gefunden, dafs eine allmähliche Verlangsamung und schliefslich Stillstand der Herzthätigkeit eintritt.

S. Coutinho und Gubler (6) besprechen die schweifstreibende und Speichel absondernde Wirkung des *Jaborandi*.

A. Robin (7) fand folgende Wirkungen des *Jaborandi* auf den thierischen Organismus: Erregung der Speichel- und Schweifsdrüsen, Erbrechen, wenn der Speichel verschluckt wird, abnorm frequenten Puls, vorübergehend verminderte Harnmenge, keine wesentliche Veränderung in den Mengen der ausgeschiedenen Harnsäure, Chloride und des Harnstoffes.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 290; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 868. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 947. — (3) N. Rep. Pharm. **24**, 257. — (4) N. Rep. Pharm. **24**, 54. — (5) Compt. rend. **80**, 1221. — (6) N. Rep. Pharm. **24**, 281, 283. — (7) Daselbst, 286.

Merkel (1) hat bei 15 Personen die bereits bekannten Wirkungen des Jaborandi bestätigt gefunden.

C. Lombroso (2) hat weitere Untersuchungen über die wirksamen Substanzen im *verdorbenen Mais* angestellt. Der weingeistige Auszug wirkt ähnlich, wie Strychnin, aus dem mit Weingeist erschöpften verdorbenen Mais erhält man durch Extraction mit Wasser eine Substanz, welche dem Ergotin sehr ähnlich wirkt.

Rofsbach (3) theilt Beobachtungen über die *physiologische Wirkung* des *Mutterkorns* mit; dieselbe besteht beim Frosch wesentlich im Hervorbringen von Herzkrämpfen und partieller Schrumpfung der Ventrikelwandungen. Bei Warmblütern erfolgt nach Einverleibung eines wirksamen Mutterkornpräparates lang dauernde Erhöhung des Blutdruckes nach momentan kurzem Absinken desselben bei Verlangsamung der Pulsfrequenz.

Valenti (4) fand durch Versuche, dafs *Monobromcampher als Gegengift* bei *Strychnin*vergiftungen verwendet werden könne.

P. Becker (5) empfiehlt, bei *Santoninvergiftung* Inhalationen von Aether anzuwenden.

Gährung und Fermente.

C. Blondeau (6) hat eine ausführliche Abhandlung über *Gährung* und *Fäulnifs* veröffentlicht.

L. Bucholtz (7) macht Mittheilung über die *antiseptischen Eigenschaften verschiedener Substanzen.* Eine wässerige Auflösung von *Quecksilberchlorid* wirkt in zwanzigtausendfacher Verdünnung so stark, wie eine solche von *Salicylsäure* in sechs-

(1) N. Rep. Pharm. 24, 306. — (2) Compt. rend. 91, 1041. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 341. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 5, 1032. — (5) N. Rep. Pharm. 24, 417. — (6) Monit. scientif. [3] 5, 440, 979, 1152; siehe auch Daselbst [3] 4, 282. — (7) Am. Chemist 6, 185.

hundert und sechs und sechzigfacher oder von Alkohol in fünfzigfacher.

J. B. Schnetzler (1) erwähnt einige Versuche über die Einwirkung von *Borax auf gährung- und fäulnifserregende Körper*, welche ergaben, dafs die letzteren dadurch ihre Wirksamkeit verlieren. Lebende thierische Organismen (Infusorien) sowie das Protoplasma der Pflanzenzelle werden durch Borax getödtet.

A. Müntz (2) hat in dem Chloroform ein *Unterscheidungsmittel zwischen sogenannten chemischen (todten) und physiologischen (lebenden) Fermenten* aufgefunden. *Chloroform* tödtet die letzteren und alterirt die ersteren nicht. So wird die Gährung des Zuckers durch die Gegenwart des Chloroforms sistirt, während die Einwirkung des Emulsins auf Amygdalin durch dasselbe nicht verhindert wird.

P. Bert (3) constatirte, dafs *die Fäulnifs durch comprimirte Luft sistirt wird*, und dass es der Sauerstoff derselben ist, welcher im comprimirten Zustande die fäulnifserregenden Wesen tödtet. Die sogenannten nicht organisirten Fermente (Diastase, Pepsin, Myrosin, Emulsin) erleiden unter denselben Umständen keine Veränderung. — Bezüglich dieser Arbeit bemerkt Maumené (4), dafs Er die gleichen Resultate schon im Jahre 1861 veröffentlicht habe.

C. Kosmann (5) erwähnt zwei neue *Pflanzenfermente*, welche sich in den Knospen und jungen Blättern von Bäumen vorfinden und die im Stande sind, resp. Rohrzucker in Traubenzucker und Amylum in Dextrin und Glycose zu verwandeln, sowie resp. aufserdem das Digitalin in Glycose und Digitaliretin zu spalten.

v. Gorup-Besanez (6) theilt weitere Untersuchungen über *diastatische und peptonbildende Fermente* (7) mit. Das

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 846. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 967; Compt. rend. 80, 1250; Ann. chim. phys. [5] 5, 428. — (3) Compt. rend. 80, 1579; Pharm. J. Trans. [3] 6, 266. — (4) Compt. rend. 81, 107. — (5) Compt. rend. 81, 406. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1516. — (7) Jahresber. f. 1874, 907.

früher (1) beschriebene Wickenferment wurde neuerdings in völliger Reinheit dargestellt und wie früher mit Fibrin, so wurde jetzt mit Hülfe von geronnenem Eiweifs der Nachweis geführt, dafs es peptonbildend sei. Auch aus Hanf- sowie Leinsamen hat H. Will nach der Methode von v. Gorup-Besanez ein sowohl diastatische als peptonbildende Eigenschaften besitzendes Ferment erhalten. — Das vorzüglichste *Reagens auf Peptone* ist alkalische Kupfersulfatlösung. Versetzt man nämlich eine Peptonlösung mit Kali- oder Natronlauge und ein paar Tropfen höchst verdünnter Kupfersulfatlösung, so färbt dieselbe sich blafs rosa, während Lösungen von Eiweifskörpern dadurch rein blau gefärbt werden.

K. Zulkowsky und E. König (2) erhielten durch Einwirkung von Aether auf klare wässerige und glycerinige Auszüge von Malz, Runkelrüben, Möhren und Hefe protoplasmatische Gebilde von hyaliner Beschaffenheit, die zum Theil (aus Malz und Hefe) sich als Fermente erwiesen. Die Auszüge enthalten diese Körper nicht in Lösung, sondern im aufgequollenen schleimigen Zustande, und die Einwirkung des Aethers ist der Art, dafs er beim Schütteln mit der Flüssigkeit die Protoplasmakörper mechanisch in die Höhe reifst zu einer froschlaichähnlichen Gallerte, welche durch Schütteln von dem gröfsten Theil des Aethers befreit werden kann. Die hinterbliebene Masse wäscht man mit Wasser und fügt ihr darauf starken Weingeist hinzu, welcher die reine Substanz in Form eines flockigen Niederschlags ausfällt, den man unter der Luftpumpe trocknet.

G. Hüfner (3) sowie Marckwort und Hüfner (4) haben weitere Untersuchungen über *ungeformte Fermente* (5) veröffentlicht. Aus der ersten Abhandlung ergiebt sich, dafs bei der Einwirkung des *Pankreasfermentes auf Fibrin* die Thätigkeit des ersteren nicht an das Vorhandensein gasförmigen oder absorbirten Sauerstoffs gebunden sei, und dafs die bei demselben

(1) Jahresber. f. 1874, 907. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **71**, 453. — (3) J. pr. Chem. [2] **11**, 43. — (4) Daselbst [2] **11**, 194. — (5) Jahresber. f. 1874, 950.

Procefs beobachtete Ausscheidung von brennbaren Gasen nicht durch Sauerstoffmangel allein begründet werden könne. Kommt das fibrinzersetzende Pankreasferment *allein* und zwar mit Ausschlufs aller fäulnifserregenden Organismen zur Anwendung, so entwickeln sich keine brennbaren Gase, sondern nur Kohlensäure, aber diese Kohlensäureentwickelung hängt durchaus nicht mit der Thätigkeit des Ferments zusammen, sondern ist nur die Folge eines Oxydationsprocesses, der auch ohne Gegenwart des Ferments verläuft. Das Auftreten von brennbaren Gasen wird wahrscheinlich durch mikroskopische Organismen (Bacterien) bewirkt. — Die zweite Abhandlung betrifft die *Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin*, bei welcher der Einflufs der Zeit, der Concentration auf einander wirkender Lösungen und der Temperatur auf die Menge des zersetzten Amygdalins beobachtet wurde.

H. Karsten (1) veröffentlicht eine Abhandlung über die *Theorie des Gährungsprocesses*. Nach Ihm sind die Hefezellen keine wahren Pflanzenspecies, sondern pathologische Gebilde und die geistige Gährung beruht darauf, dafs die zuckerhaltigen Organe und Gewebe, wenn ihr normaler Entwickelungsprocefs durch irgend ein Mittel gehemmt oder getödtet wird, der Zersetzung unterliegen und in ihre chemischen Elemente zerfallen. Der Ansicht Pasteur's entgegen, nach welchem der Abschlufs des Sauerstoffs die Gährung begünstigt und seine Anwesenheit dieselbe unterdrücken kann, findet Karsten, dafs reife Früchte, mögen sie nun in Kohlensäure, Wasserstoff, Luft, oder selbst in reinem Sauerstoff aufbewahrt werden, nach einiger Zeit alkoholhaltig sich erweisen, ohne allerdings gleichzeitig zu schimmeln. Der Ausschlufs des Sauerstoffs ist mithin nicht die unmittelbare Ursache der geistigen Gährung, sondern der abnorme Entwickelungsprocefs der in den Gewebezellen enthaltenen Embryonalzellen, wobei zu gleicher Zeit die letzteren in pathologische Gebilde übergehen.

(1) Arch. Pharm. [3] 7, 55.

Seit Kolbe's (1) wichtiger Entdeckung über die *antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure* sind eine Reihe von Abhandlungen zu Tage getreten, welche den Aussprüchen der ersteren Publikationen über diesen Gegenstand theils entgegenstanden, theils mit neuem Material beitraten. Trotz der Wichtigkeit des Thema's müssen wir uns darauf beschränken, nur eine kurze Uebersicht dieser Arbeiten zu liefern. Julius Müller (2) hat Parallelversuche zwischen den antiseptischen Wirkungen des *Phenols* und derjenigen der *Salicylsäure* angestellt, aus welchen hervorgeht, dafs die letztere den Wirkungen der nicht organisirten Fermente (Amygdalin, Ptyalin, Pepsin) weit kräftiger entgegenzutreten vermag, als das Phenol, hingegen denjenigen der organisirten Fermente sich umgekehrt mit diesem verhält. — C. Neubauer (3) machte auf die Verwendbarkeit der *Salicylsäure in der Weintechnik* aufmerksam, da durch dieses Mittel, in geeigneter Menge dem fertigen Weine hinzugesetzt, sowohl die Schimmelbildung verhindert, als auch die Nachgährung desselben sistirt wird. Ein einmal in Nachgährung befindlicher oder in Schimmelbildung begriffener Wein wird durch Salicylsäurezusatz nicht immer wieder haltbar gemacht. — Kolbe (4) constatirte darauf, dafs weder die *Paraoxybenzoësäure* noch die *Oxybenzoësäure* antiseptisch wirken, und auch Salicin, Saligenin sowie Salicylsäurealdehyd die Gährung nicht hemmen; ebenso ist es interessant, dafs nur der *freien* Salicylsäure, nicht aber ihren Salzen (Natronsalz, Methyläther), antiseptische Eigenschaften zukommen. Die rohe *Kresotinsäure* (Gemenge von α-, β- und γ-) wirkt, wie die Salicylsäure, antiseptisch. — Zürn (5) verglich die Wirkungen von *Salicylsäure, Phenol* und *essigsaurer Thonerde auf Fäulnifsorganismen*, wobei sich ergab, dafs Phenol die

(1) Jahresber. f. 1874, 689. — (2) J. pr. Chem. [2] **10**, 444; Monit. scientif. [3] **5**, 714; N. Arch. ph. nat. **52**, 154; Chem. Centr. 1875, 105. — (3) J. pr. Chem. [2] **11**, 1 u. 354; Monit. scientif. [3] **5**, 241 u. 820. — (4) J. pr. Chem. [2] **11**, 9; Chem. Centr. 1875, 169; Dingl. pol. J. **215**, 245 u. 345; Monit. scientif. [3] **5**, 233. — (5) J. pr. Chem. [2] **11**, 215; Monit. scientif. [3] **5**, 830.

letzteren am raschesten, Salicylsäure am langsamsten tödtet und essigsaure Thonerde bezüglich ihrer Wirkung in der Mitte zwischen den ersteren Körpern steht. — E. Schaer (1) hat gefunden, daſs Salicylsäure die Wirkung von *Emulsin auf Amygdalin* und die Zersetzung des *myronsauren Kaliums* nicht völlig verhindern, dagegen wohl schwächen kann, und je nach der Art der Einwirkung bei der Zersetzung des Amygdalins andere Resultate liefert. — R. Godeffroy (2) fand die Salicylsäure vortheilhaft zur Conservirung von officinellen Syrupen. — Nach W. Knop (3) besitzt Salicylsäure eine zerstörende Wirkung auf die vegetative Thätigkeit der Zelle; läſst man Samen in Gefäſsen keimen, welche mit durch Salicylsäure getränkter und wieder getrockneter Gaze überspannt sind und sehr verdünnte wässerige Salicylsäurelösung enthalten, so gelingt es bei häufiger Erneuerung der Lösung, selbst im Juni und Juli, alle Pilzsporen von dem keimenden Samen fernzuhalten. — Aus den Versuchen von Kolbe und v. Meyer (4) geht hervor, daſs die Hefenkeime durch Salicylsäure vollständig getödtet werden, die letztere aber dabei selbst keine chemische Veränderung erleidet. Auch die *Benzoësäure* besitzt *antiseptische Eigenschaften*, wenn auch in weit geringerem Grade, als die Salicylsäure. — Kolbe (5) wendet sich sodann in einem längeren Aufsatze zuerst gegen die Ausführungen von Feser und Friedberger (6), welche anfangs (7) die Salicylsäure als eine antiputrid wirkende Substanz erkannt hatten, später nach Wiederholung ihrer Versuche aber ihre Meinung in das Gegentheil umkehrten, und darauf gegen diejenigen von Fleck (8), welcher auf Grund von Versuchen mit Bierwürze die Beobachtungen von Kolbe sowie Neubauer (siehe oben) über die gährungshemmende Wirkung

(1) J. pr. Chem. [2] **12**, 123. — (2) Monit. scientif. [3] **5**, 937; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 865. — (3) N. Rep. Pharm. **24**, 108; Monit. scientif. [3] **5**, 665. — (4) J. pr. Chem. [2] **12**, 133; Monit. scientif. [3] **5**, 941; Chem. Centr. 1875, 587; Dingl. pol. J. **217**, 402. — (5) J. pr. Chem. [2] **12**, 161; Monit. scientif. [3] **5**, 995. — (6) N. Rep. Pharm. **24**, 510. — (7) J. pr. Chem. [2] **11**, 214. — (8) Benzoësäure u. s. w. München, Oldenbourg.

der Salicylsäure in Zweifel zieht. Die Versuche von Fleck ergaben, dafs Benzoësäure in weit höherem Grade gährungshemmend wirke, als die Salicylsäure, und dafs die letztere nicht die Hefen*keime*, sondern nur die Hefen*nahrung* tödte. Dem gegenüber halten v. Meyer und Kolbe (1) Ihre und die Behauptungen des Letzteren, auf neue Versuche gestützt, aufrecht. Dafs Fleck der Salicylsäure eine geringere gährungshemmende Wirkung auf Bierwürze, als der Benzoësäure beilegen zu können glaubt, erklären sie durch den Umstand, dafs die Bierwürze Stoffe enthalte, welche die Salicylsäure chemisch binden und sie deshalb wirkungslos machen, während dieselben die Benzoësäure unberührt lassen. Auch Neubauer (2) stützt sich den Angriffen von Fleck gegenüber auf neue, seine ersteren (siehe oben) bestätigende Versuche. Uebrigens hat auch Salkowski (3) beobachtet, dafs Benzoësäure stärkere antiseptische Eigenschaften besitze, als Salicylsäure. — Endlich hat W. Hempel (4) es übernommen, der Kritik von Kolbe über die Fleck'schen Versuche entgegenzutreten. Er findet den Grund der Widersprüche in den Arbeiten von Fleck und Kolbe in einem analytischen Fehler, den diejenigen des Letzteren enthalten, welcher beweise, dafs die chemisch bindende Eigenschaft der Bierwürze gegenüber der Salicylsäure nicht so bedeutend sei, wie aus den Versuchen Kolbe's hervorgehe.

Gegenüber den Einwendungen von O. Brefeld und M. Traube (siehe unten) hat L. Pasteur (5) abermals constatirt, dafs die durch alkoholische Gährung erzeugten Hefenkeime sich bei Abschlufs des freien Sauerstoffs entwickeln können und zugleich die Gährung unter diesen Umständen völlig zu Ende geführt wird. Seinen (Pasteur's) Erörterungen zufolge arbeitete Brefeld nicht mit junger Hefe und Traube hatte keine reine Hefe zur Verfügung. Pasteur erwähnt darauf noch ein-

(1) J. pr. Chem. [2] **12**, 178; Chem. Centr. 1875, 554; Monit. scientif. [3] **5**, 1003. — (2) J. pr. Chem. [2] **12**, 331. — (3) Dingl. pol. J. **217**, 254. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1657. — (5) Compt. rend. **80**, 452; Chem. Centr. 1875, 185; N. Rep. Pharm. **24**, 420.

mal Seine im Jahre 1861 (1) bereits entwickelte Gährungstheorie.

Der Ansicht von M. Traube (2) entgegen, wonach das Protoplasma der Pflanzen ein die *alkoholische Gährung* des Zuckers bewirkendes Ferment enthalte, bringt C. Schumann (3) einen Gährungsversuch, welcher das Gegentheil dieser Ansicht beweisen soll. Der Versuch wurde mit dem Protoplasma von Myxomyceten angestellt. — O. Brefeld (4) hält an Seiner (5) Behauptung in einer M. Traube betreffenden Entgegnung fest, daſs Hefe ohne freien Sauerstoff nicht wachsen könne; wogegen Traube (6) in einer längeren Erwiderung ausführt, daſs zwar die Hefen*keime* nicht, doch aber die *entwickelte* Hefe in einem sauerstofffreien Medium gedeihen könne. Der Letztere giebt sodann den Beobachtungen Pasteurs zuwider an (siehe oben), daſs bei Abschluſs des freien Sauerstoffs die Gährung des Zuckers nicht zu Ende geführt werden könne und keineswegs die Wirkung der Hefe an deren Vermehrung resp. den dazu nöthigen Sauerstoff geknüpft sei.

A. Baudrimont (7) hat bei einem krystallinischen Rohrzucker eine spontane *schleimige Gährung* constatirt. Aus der schleimigen, nach vierundzwanzig Stunden aus der Zuckerlösung entstandenen Masse wurde durch Alkohol ein stickstoffhaltiges Ferment gefällt, welches $1/2$ Proc. Asche und 5,5 Proc. Stickstoff enthielt.

J. Böhm (8) zufolge erleiden Land- und viele Sumpfpflanzen bei Luftabschluſs unter Wasser eine spontane *Buttersäuregährung;* die eigentlichen Wasserpflanzen entwickeln unter gleichen Bedingungen *Sumpfgas*, wobei der Entbindung des letzteren häufig Buttersäuregährung vorausgeht. Die Sumpfgasentbindung unterbleibt, wenn die Pflanzen vor dem Versuch

(1) Jahresber. f. 1861, 724. — (2) Jahresber. f. 1874, 948. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 44. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 421; N. Rep. Pharm. 24, 427. — (5) Jahresber. f. 1874, 948. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1884. — (7) Compt. rend. 80, 1258. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 684.

mit Wasser gekocht wurden und es tritt später nur Buttersäuregährung ein. Werden aber dieselben Pflanzen nach dem Kochen in einem offenen Gefäfse gewaschen, so entwickeln sie danach unter Wasser Sumpfgas. Die nach der Sumpfgasgährung resultirende Flüssigkeit enthält freies *Ammoniak* und die Pflanzen selbst werden dabei theilweise und allmählich verkohlt (vertorft). Böhm schreibt dem Obigen zufolge die Entwickelung von Sumpfgas aus abgestorbenen Pflanzentheilen einem Gährungsacte zu und stellt für den Zerfall der Cellulose folgende wahrscheinliche Gleichung auf : $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 3\ CO_2 + 3\ CH_4$.

P. Schützenberger (1) erhielt durch Gährung eines Zuckersaftes, in welchen Zweige von Elodea canadensis getaucht waren, *Buttersäure* und *Buttersäureäthylat,* während sich zugleich Kohlensäure sowie Wasserstoff entwickelte. Im übrigen befand sich in dem gegohrenen Saft Alkoholhefe.

E. Donath (2) berichtet über *einen Zucker invertirenden Bestandtheil* der Hefe. Derselbe wurde nach dem Verfahren von Zulkowsky und König (siehe S. 891) auf die Weise gewonnen, dafs man mit absolutem Alkohol fast vollständig erschöpfte Hefe bei gelinder Temperatur zu einer spröden Masse austrocknete, fein zerrieb, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auslaugte und die so gewonnene filtrirte opalisirende Lauge mit Aether schüttelte. Die dadurch abgeschiedene froschlaichähnliche Masse wurde mittelst Wasser gewaschen und durch Eintropfenlassen in Alkohol und schliefsliches Trocknen unter der Luftpumpe im pulverförmigen Zustande erhalten. Die neue Substanz besitzt die Eigenschaft, schon in sehr geringer Dosis bei gewöhnlicher Temperatur die Inversion des Rohrzuckers nach zehn bis fünfzehn Minuten zu bewerkstelligen. Donath nennt dieselbe *Invertin* und glaubt Er, sie nicht als einen Eiweifskörper betrachten zu können.

(1) Compt. rend. 80, 328 und 497. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 795.

A. Fitz (1) hat nachgewiesen, daſs der Schimmel- und Gährungspilz *Mucor racemosus* im Stande ist, seinen Bedarf an Stickstoff für den Lebensunterhalt dem *Salpeter* zu entnehmen.

Aus einer Abhandlung von A. Belohoubeck (2) über *Preſshefe* entnehmen wir Folgendes. Die Hefe enthält immer Stärkemehl von 3 bis 12 Proc., welches derselben vor dem Pressen zugesetzt wird, ferner die Pilze Saccharomyces cerevisiae und exiguus, sowie Mycoderma aceti und Oidium lactis; auſserdem Bacterien. Von chemischen Bestandtheilen der Preſshefe sind zu erwähnen: Albumin, Kleber, der stickstoffhaltige Bestandtheil des Protoplasma's, Cellulose, Amylum, Dextrin, Aethylalkohol, Milchsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxyd.

Nach A. Trecul (3) können sich *Bacterien* auch im Innern dichter Pflanzengewebe entwickeln.

E. Meusel (4) constatirte die *Bildung von Nitriten aus Nitraten durch Bacterien*, also die Uebertragung des Sauerstoffs selbst aus chemischen Verbindungen. Diese Resultate erklärt M. Traube (5) als von Ihm schon früher gegebene, worauf Meusel (6) in einer Erwiderung dieselben als Sein Eigenthum reclamirt.

A. Bechamp (7) giebt an, daſs die nach Ihm (8) benannten Mikrocyma's organisirte lebende kleinste Wesen sind, welche sich zu *Bacterien* entwickeln können. Umgekehrt können auch die letzteren sich in erstere verwandeln. — *Bierhefe* in Stärkemehl gebracht verschwand und bildete Mikrocyma's; eine jede thierische Zelle sogar kann sich nach Bechamp in Mikro-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1540. — (2) Prag, bei J. Otto. — (3) Compt. rend. **80**, 95. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1214; Compt. rend. **81**, 533. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1408. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1653. — (7) Compt. rend. **80**, 494 und 1027 und 1359; **81**, 226; vergleiche auch Gayon, Compt. rend. **80**, 674 und 1096. — (8) Jahresber. f. 1868, 480.

cyma's umformen. — Als molekulare organisirte Urzellen wurden sie (die letzteren) in der Leber, im Eigelb, im Pancreas nachgewiesen. Sie können Gährung und Fäulnifs ins Leben rufen.

Versuche von Jeannel (1) beweisen, dafs die Wurzeln von lebenden Pflanzen faulige Wasser reinigen.

(1) Ann. chim. phys. [5] **5**, 571.



Analytische Chemie.

Allgemeines.

C. Stöckmann (1) hat eine Methode der *Gasanalyse* angegeben, welche vorzugsweise für Hochofengase, Generatorengase, Leuchtgase u. s. w. dienlich ist. Dieselbe besteht darin, dafs man die Gase, nachdem man sie vorher zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure durch Chlorcalcium- und Kaliröhren hindurchgeleitet hat, in einen graduirten Gasometer überfüllt, und von hier aus eine abgemessene Menge über glühendes Kupferoxyd leitet. Die gebildete, von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff herrührende Menge Kohlensäure und Wasser wird wieder in gewogenen Absorptionsröhren aufgefangen, das Volumen des nicht absorbirbaren Stickstoffs bestimmt. Zur Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe wird das Gas durch Uröhren, welche mit stark rauchender Schwefelsäure gefüllt sind, hindurchgeleitet, und zur Bestimmung von Kohlenoxyd, Sumpfgas und Wasserstoff das nicht absorbirte Gasgemenge wieder mit Kupferoxyd verbrannt. Auf diese Weise erhält man alle Zahlen, welche zur Berechnung einer vollständigen Analyse nöthig sind.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 47.

H. Wurtz (1) beschreibt ausführlich eine neue Methode der *Gasanalyse,* welche, ähnlich wie bei der organischen Elementaranalyse, darauf beruht, das zu prüfende Gas in langsamem Strom durch eine Reihe von Apparaten, welche mit geeigneten Reagentien gefüllt sind, hindurchstreichen und successive absorbiren zu lassen. Wurtz hat diese Methode zunächst zur Analyse des Leuchtgases angewandt. Auf eine genauere Beschreibung der Apparate und des Verfahrens mufs jedoch hier verzichtet werden.

K. Vierordt (2) hat eine Abhandlung über die Anwendung der *quantitativen Spectralanalyse* bei den Titrirmethoden veröffentlicht. Er zeigt, wie mit Zugrundelegung der photometrischen Messung einer einzigen Region des Absorptionsspectrums gefärbter Titrirflüssigkeiten, ein sehr abgekürztes Verfahren der mafsanalytischen Bestimmung eingeschlagen werden kann, wie diefs z. B. bei der Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung der Fall ist. Er setzt zu einem abgemessenen, je nach Umständen verdünnten oder nicht verdünnten Volumen der Fehling'schen Lösung ein abgemessenes, wiederum verdünntes oder nicht verdünntes Volumen der Zuckerlösung, deren Gehalt zu bestimmen ist, jedoch so, dafs der Endpunkt der Reaction bei Weitem nicht erreicht wird, die Flüssigkeit also auch nach dem Zuckerzusatz noch Kupferoxyd enthält, d. h. noch blau bleibt. Er bestimmt nun in der für diese Flüssigkeit sensibelsten Spectralregion (d. h. derjenigen, deren Licht durch die Kupferlösung am stärksten absorbirt wird), die Menge des übrig gebliebenen nicht reducirten Kupfers, oder eigentlich des Traubenzuckeräquivalents desselben. Zieht man von dem Traubenzuckeräquivalent der angewandten Fehling'schen Lösung das Traubenzuckeräquivalent der der Wirkung der Zuckerlösung ausgesetzten Flüssigkeit ab, so erhält man die in der angewandten Zuckerlösung enthaltene Traubenzuckermenge. Die sensibelste Region in dem Absorptionsspectrum der Fehling'schen Flüssig-

(1) Am. Chemist **5**, 315. — (2) Ann. Chem. **177**, 31.

keit ist $C_{60}D$ bis D_8E. Zu den Analysen benutzt man den Bezirk $C_{60}D$ bis $C_{85}D$, der einen mehr homogeneren Farbenton hat, was bei $C_{85}D$ bis D_8E bekanntlich nicht der Fall ist. 5 mg Traubenzucker reduciren das Kupferoxyd von 1 cbcm der Fehling'schen Lösung. Sei daher C der Exstinctionscoëfficient (d. h. der negative Logarithmus der nach Durchstrahlung einer 1 cbcm dicken Schicht der Lösung übrigbleibenden Lichtstärke) der ursprünglichen Fehling'schen Lösung in Spectralregion $C_{60}D$ bis $C_{85}D$, so ist dessen Traubenzuckeräquivalent für 1 cbcm = 0·005 g, für ein Volumen v der angewandten Kupferlösung = 0·005 v. Diese Lösung wird entweder verdünnt oder nicht, mit einem Volumen v' der Traubenzuckerlösung versetzt und in bekannter Weise behandelt. Nach Absetzen des rothen Niederschlags erhält man eine klare Flüssigkeit von geringerer Bläuung als vorher. Das Volumen dieser Flüssigkeit (Fehling'sche Lösung plus Traubenzuckerlösung plus Verdünnungswasser minus dem Wasserverlust beim Erwärmen derselben) sei v''; der Exstinctionscoëfficient derselben e'. Man hat demnach, da die Exstinctionscoëfficienten dem Gehalt der farbigen Lösungen proportional sind:

$$\frac{e}{0{\cdot}005} = \frac{v''e'}{x} \quad \text{oder } x = \frac{0{\cdot}005\ v''e'}{e},$$

wobei x die nicht reducirte Menge Kupfersalz, oder richtiger das Zuckeräquivalent der letzteren bezeichnet. Da e eine Constante, so wird die Gleichung:

$$x = 0{\cdot}001805\ v''.e'.$$

Wenn v gleich dem Volumen der angewandten Fehling'schen Lösung, so ist 0·005 v das Traubenzuckeräquivalent derselben. Zieht man davon den nach obiger Gleichung berechneten x-Werth ab, so erhält man in Gramm ausgedrückt die in dem Volumen v' der Zuckerlösung enthaltene Traubenzuckermenge. Die quantitative Spectralanalyse hat sowohl sehr helle als sehr dunkle Absorptionsspectren zu vermeiden, also stark gefärbte Flüssigkeiten vor der Photometrie gehörig zu verdünnen oder sehr schwach gefärbte in Schichten von 2 oder 3 cm Dicke anzuwenden, was gleich ist der optischen Wirkung einer einfachen Schicht von

1 cm Dicke, aber doppeltem resp. dreifachem Gehalt an gefärbter Substanz. Die Absorptionsbedingungen sind daher am besten so einzurichten, dafs in der zur Analyse dienenden Spectralregion $^1/_2$ bis $^1/_5$ der ursprünglichen Lichtstärke übrig bleibt, welchen Bedingungen leicht genügt werden kann. Für zwei Verdünnungsgrade der Fehling'schen Lösung, welche in der geforderten Weise das Licht abschwächen, hat Er die übrig bleibende Lichtstärke ein für alle mal genau bestimmt und gefunden, dafs Verdünnung $^1/_4$ noch 0·202 und Verdünnung $^1/_8$ noch 0·452 Licht durchläfst; $0{\cdot}452^2$ ist = 0·204, demnach stimmen beide Messungen hinlänglich genau. Der Exstinctionscoëfficient von 0·203 ist 0·6925, der e Werth obiger Formel daher 4×0·6925. Was die Ausführung solcher Analysen anbelangt, so mag hier ein bestimmtes Beispiel genügen. 10 cbcm Fehling'scher Flüssigkeit wurden mit 2 cbcm Traubenzuckerlösung versetzt; die Mischung wog 14·862 g, nach dem Erwärmen 14·651 g, das Volum hatte daher um 0·21 cbcm abgenommen und betrug statt 12 cbcm nur noch 11·8. Die noch stark blaue Flüssigkeit wurde durch Wasserzusatz auf das 3fache Volumen = 35·4 cbcm gebracht. Das Absorptionsspectrum zeigte in der erwähnten Spectralregion bei 1 cm dicker Flüssigkeitsschichte im Mittel 0·348 übrig bleibende Lichtmenge; der Exstinctionscoëfficient ist 0·4584. Das Zuckeräquivalent dieser veränderten Fehling'schen Lösung ist daher

$$= 0{\cdot}001805 \times 35{\cdot}4 \times 0{\cdot}4584 = 0{\cdot}0293.$$

Das Zuckeräquivalent der angewandten 10 cbcm ist aber 0·05; demnach enthalten die 2 cbcm Zuckerlösung 0·05—0·0293 = 0·0207 g Traubenzucker. Die Methode der quantitativen Spectralanalyse gewährt mehrfache Vortheile: 1) Zeitersparnifs durch Vermeidung des Hin- und Herprobirens, 2) Ueberhebung der Sorge für die Constanz der Titrirflüssigkeiten, 3) Anwendung kleiner Volumina, 4) unbeschränkte Ausdehnung von Controlversuchen, 5) unbeeinträchtigte Anwendung bei Gegenwart von Farbstoffen, 6) Nichterfordernifs einer anhaltenden Uebung. In Beziehung auf die von dem Verfasser zur experimentellen Prü-

fung dieser Methode unternommenen Versuche und erhaltenen Resultate muſs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

F. Jean (1) gründet eine neue Methode der *Maſsanalyse* für höhere Sauerstoff- oder Chlorverbindungen auf die Fähigkeit des Kupferchlorürs, in Berührung mit solchen in Kupferchlorid überzugehen, das dann leicht mit Hülfe einer titrirten Zinnchlorürlösung bestimmt werden kann. Die dabei stattfindenden Reactionen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:


$$2\,HNO_3 + 3\,Cu_2Cl_2 + 6\,HCl = 4\,H_2O + 6\,CuCl_2 + 2\,NO;$$

$$HClO_3 + 3\,Cu_2Cl_2 + 5\,HCl = 3\,H_2O + 6\,CuCl_2;$$

$$fe_2Cl_6 + Cu_2Cl_2 = 2\,Fe\,.\,Cl_2 + 2\,CuCl_2;$$

$$MnO_2 + Cu_2Cl_2 + 4\,HCl = 2\,H_2O + 2\,CuCl_2 + MnCl_2$$

u. s. w.

G. Bong (2) bespricht die Anwendung des *Ferrocyankaliums für die Chlorometrie.* Zu dem Zwecke säuert man 10 cbcm der Normallösung des Ferrocyankaliums mit Salzsäure an und färbt sie mit einigen Tropfen Indigolösung blau, worauf die zu untersuchende chlorhaltige Flüssigkeit bis zur eingetretenen braunen Färbung hinzugefügt wird. Die Methode ist natürlich auch anwendbar bei Substanzen, welche, wie Chlorkalklösung, mit Säuren freies Chlor entbinden.

F. Stolba (3) empfiehlt das *Rothholz als Indicator* bei maſsanalytischen Operationen, besonders wenn die Titration bei der Siedhitze ausgeführt, und statt eines Auszugs des Rothholzes, der bald verdirbt, kleine Splitter desselben angewendet werden. So lange die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, ist sie roth gefärbt, bringt man nun vorsichtig titrirte Säure hinzu, so gelangt man zu einem Punkte, wo sich die Flüssigkeit deutlich gelbgrün färbt, und auch bei längerem Kochen diese Farbe behält. Dieser Punkt ist so scharf zu beobachten, daſs man bei wiederholten Versuchen übereinstimmende Resultate erhält. Nur die

(1) Compt. rend. **80**, 673; Monit. scientif. [3] **5**, 536; Dingl. pol. J. **218**, 279. — (2) Bull. soc. chim. [2] **24**, 264. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 527.

Gegenwart kleiner Mengen von Eisenoxyd und Thonerde beeinträchtigt die Reaction und man bedient sich in diesem Falle besser der Lackmustinctur, welche auch bei der Bestimmung organischer Säuren den Vorzug verdient.

O. Maschke (1) empfiehlt aufs Neue (2) die Anwendung des *Hämatoxylins als Indicator* bei der Acidimetrie, dessen Vorzug besonders darin liege, dafs man nicht flüchtige Säuren direct mit doppelt-kohlensauren Alkalien titriren könne.

H. Weiske (3) verwendet statt der Lackmustinctur die *Salicylsäure als Indicator* beim Titriren. Eine beliebige Menge Salicylsäure wird in destillirtem Wasser gelöst, das ungelöste abfiltrirt und mit ein paar Tropfen Eisenchloridlösung versetzt. Alsdann läfst man verdünnte Natronlauge bis zur genauen Neutralisation eintröpfeln, wobei die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt; setzt man nun von dieser Flüssigkeit ein paar cbcm der zu titrirenden Säure zu, so bleibt letztere anfangs ungefärbt, nimmt jedoch in dem Mafse, in welchem sie sich beim Titriren mit Natronlauge dem Neutralisationspunkte nähert, eine mehr und mehr violette Farbe an, die ihre höchste Intensität bei eingetretener Neutralität erreicht, beim geringsten Ueberschufs von Natronlauge aber plötzlich und vollständig wieder verschwindet.

Fr. Mohr (4) empfiehlt die *Salicylsäure* zur Haltbarmachung verschiedener leicht zersetzbarer Lösungen, wie Stärke, Weinsäure, Chininsulfat u. s. w., und theilt ferner mit, dafs $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligs. Natron durch 2 g kohlens. Ammoniak ganz haltbar gemacht wird.

Nach Filhol (5) ist eine mit Schwefelwasserstoff versetzte *Nitroprussidnatriumlösung* ein aufserordentlich empfindliches Reagens, um die *Alkalinität* einer Flüssigkeit zu erkennen. Ein solches Gemisch färbt sich blauviolett nicht allein mit freien, sondern auch mit kohlens., bors., kiesels. und phosphors. Alkalien.

(1) Arch. Pharm. [3] **6**, 34. — (2) Jahresber. f. 1874, 915. — (3) J. pr. Chem. [2] **12**, 157; Monit. scientif. [3] **5**, 1017. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 79. — (5) N. Rep. Pharm. **24**, 242.

T. T. Morrell (1) benutzt bei der *colorimetrischen Analyse*, z. B. bei der Eggertz'schen (2) colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs, anstatt der durch Caramel gefärbten Normallösungen, braungelb gefärbte Gläser von verschiedenem Farbenton oder in Ermangelung derselben gewöhnliches, mit Silberoxyd braungelb gefärbtes Glas, von dem Er ein passendes Stück in ein Probirrohr mit so viel Carminlösung zusammenbringt, bis der richtige Farbenton herauskommt. Dieselbe Combination wendet Er auch zur Vergleichung der Farbe einer Jodlösung, wie sie z. B. bei der Prüfung auf Eisenoxyd, des Chlorkalks u. s. w. erhalten wird, an. Die colorimetrische Bestimmung verdient in allen den Fällen den Vorzug vor der titrimetrischen Bestimmung, wenn die Menge der Flüssigkeit nicht sehr bedeutend ist, und bei sehr geringen Mengen fallen die Resultate eben so genau aus, wie bei der Gewichtsanalyse. Auch geringe Phosphorsäuremengen (0·2 Proc. und darunter) lassen sich nach diesem Verfahren mit molybdäns. Ammoniak colorimetrisch bestimmen, wenn auch die Farbe der Normallösung etwas mehr röthlich ist. Zur Darstellung einer Normalbromlösung wird etwas Brom in Wasser gelöst und das Probirrohr zugeschmolzen; auch diese Lösung hält sich sehr gut.

C. R. C. Titchborne (3) benutzt die *Fluorescenz* eines Körpers als ein Mittel, um dessen Gegenwart in einem nicht fluorescirenden nachzuweisen. So lassen sich damit die geringsten Spuren Curcuma, welche dem Senfmehl beigemengt sind, mit gröfster Schärfe noch erkennen.

H. Kämmerer (4) macht darauf aufmerksam, dafs Er schon früher (5) das von Vulpius (6) empfohlene *Brom* zur Trennung von Kobalt und Nickel angewendet habe.

A. Dupré (7) hat gefunden, dafs die blutrothe Farbe des *Eisenrhodanids* durch die verschiedenen Phosphorsäuren oder

(1) Dingl. pol. J. 218, 180; Am. Chemist 5, 365. — (2) Jahresber. f. 1863, 690. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 966. — (4) Arch. Pharm. [3] 6, 156. — (5) Jahresber. f. 1871, 366. — (6) Jahresber. f. 1874, 954. — (7) Chem. News 32, 15.

deren Salze vollständig zerstört werden kann. Am geringsten ist der Einflufs der gewöhnlichen Phosphate, stärker wirken schon die Pyrophosphate und am stärksten die Metaphosphate. Wenn nicht mehr von diesen Körpern hinzugefügt wurde, als gerade genügt, um die rothe Farbe zu zerstören, so kann durch den Zusatz von etwas mehr Salzsäure oder Rhodansalz die rothe Färbung in schwachem Mafse wieder hervorgerufen werden, immer aber übt selbst ein grofser Ueberschufs davon nur einen verhältnifsmäfsig geringen Einflufs aus. Auf der andern Seite kann durch Zusatz von Eisenoxydsalz die Farbe rascher hervorgerufen, durch einen grofsen Ueberschufs sogar bis zu seiner früheren Intensität zurückgeführt werden. Es folgt daraus, dafs bei der Prüfung auf Spuren von *Rhodanverbindungen* in Flüssigkeiten, welche Phosphorsäure oder Phosphate enthalten, es nothwendig ist, die Phosphorsäure vorher zu entfernen, oder einen grofsen Ueberschufs von Ferrisulfat anzuwenden. Auch die Oxalsäure und Oxalate haben, wie schon länger bekannt, die Fähigkeit, die rothe Farbe des Eisenrhodanids zu zerstören. In gleicher Weise wird auch das ähnlich gefärbte *mekons. Eisenoxyd* durch Phosphorsäure und Oxalsäure und zwar auch wieder durch Metaphosphorsäure am stärksten entfärbt, worauf man namentlich beim Nachweis der *Mekonsäure* in gerichtlichen Fällen Werth zu legen hat.

Auch H. Bührig (1) hat das Verhalten des *Eisenrhodanids zu verschiedenen Säuren und Salzen* näher geprüft und gefunden, dafs die charakteristische Farbe besonders durch Schwefelsäure und schwefels. Salze beeinträchtigt wird, während salzs. und salpeters. Salze viel schwächer wirken; eine Thatsache, die man besonders bei dem Nachweis von Eisen, sowie bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens mittelst Rhodankalium zu berücksichtigen hat.

A. Hilger (2) macht auf einen häufig vorkommenden Ge-

(1) J. pr. Chem. [2] **12**, 241. — (2) Arch. Pharm. [3] **6**, 391; N. Rep. Pharm. **24**, 704.

halt des *chlors. Kali's an Blei* aufmerksam, was bei Verwendung des ersteren zur *forensischen Analyse* wohl zu beachten ist.

S. Kern (1) führt die *Analyse von Legirungen* in der Weise aus, dafs Er aus den Lösungen derselben die Metalle regulinisch niederschlägt, z. B. das Silber durch Kupfer, Zinn und Blei durch Zink, Kupfer durch Eisen u. s. w.

E. Dumas (2) hat über die Natur des zur angenäherten Prüfung von Gold- und Silberlegirungen dienenden *Probiersteins* ausführliche Mittheilungen gemacht.

A. Terreil (3) empfiehlt als neu zur *Aufschliefsung von Silicaten und Bestimmung* der darin enthaltenen *Alkalien* das schon seit lange zu diesem Zwecke vorgeschlagene und angewandte Barythydrat, weil es leicht und bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur schmelze und doch eine vollständige Aufschliefsung gewähre. Bei der Ausführung dieser Methode schmilzt Er die fein gepulverte Substanz mit dem 7- bis 8fachen Gewicht geschmolzenen Barythydrats bei möglichst niederer Temperatur (unterhalb der Dunkelrothgluth) im Silber- oder Platintiegel, der unter diesen Umständen besonders bei Abhaltung der Luft nicht merkbar angegriffen wird, zusammen, kocht nach dem Erkalten die Masse mehrmals mit Wasser aus, entfernt den überschüssigen Baryt und Kalk durch Einleiten von Kohlensäure und bestimmt schliefslich im Filtrat die Alkalien nach bekannten Methoden.

T. Egleston (4) empfiehlt und beschreibt ausführlich das Verfahren von Fouqué (5) zur *Analyse zusammengesetzter Gesteinsarten.*

A. G. Pouchet (6) hat Seine (7) Mittheilungen über die Methoden der Analyse von *Industrieproducten* fortgesetzt, und dabei hauptsächlich auf Alkalimetrie, Analyse von Legirungen, Schwefelsäure und damit zusammenhängende Producte, Alaun, Salze, Mutterlaugen u. s. w. Rücksicht genommen.

(1) Chem. News **31**, 76. — (2) Ann. chim. phys. [5] **6**, 363. — (3) Compt. rend. **81**, 1268. — (4) Am. Chemist **5**, 485. — (5) Jahresber. f. 1873, 896. — (6) Monit. scientif. [3] **5**, 148, 527, 771. — (7) Jahresber. f. 1874, 961.

J. A. Barral und R. Duval (1) zeigen an einer Reihe von *Guanoanalysen,* wie grofs der Einflufs sei, den die Probenahme auf die Resultate der Analyse ausübe.

Benrath (2) kritisirt die oberflächliche Beurtheilung Truchot's (3) der aus Deutschland in Frankreich eingeführten *Glaswaaren.*

H. Schiff (4) theilt zwei Formeln mit, um die *Kohlenstoffprocente* älterer Analysen zu corrigiren. Mit dem Atomgewicht C = 75·874 (Liebig und Redtenbacher) enthielte die Kohlensäure 27·5 Proc. C, während die mit C = 75 nur 27·27 Proc. C enthält. Es ergiebt sich daher für die Beziehung zwischen den früher berechneten (= carb.) und den corrigirten (= carb. corr.) Kohlenstoffprocenten die Proportion:

I. carb. : carb. corr. = 27·5 : 27·27
oder log carb. corr. = log carb. — 0·00857.

Mit dem Atomgew. C = 76·438 (Berzelius) enthielte die Kohlensäure 27·65 Proc. C. Für die Correction hat man daher die Proportion:

II. carb. : carb. corr. = 27·65 : 27·27
oder log carb. corr. = log carb. — 0·00598.

Erkennung und Bestimmung unorganischer Substanzen.

Die zwischen H. Endemann und H. Wurtz (5) in Betreff der Bestimmung des *freien Sauerstoffs in Wasser* bestehende Controverse hat noch zwei weitere Mittheilungen der Beiden (6) zur Folge gehabt.

H. Laspeyres (7) hat ausgedehnte Versuche über die *quantitative Bestimmung des Wassers auf directem Wege* ange-

(1) Dingl. pol. J. **217**, 246. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 286 aus Glashütte 1875, 120. — (3) Jahresber. f. 1874, 954. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 72. — (5) Jahresber. f. 1874, 963. — (6) Am. Chemist **5**, 237 u. 364. — (7) J. pr. Chem. [2] **11**, 26.

stellt und gefunden, daſs selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaſsregeln der direct durch die Gewichtszunahme mit Chlorcalcium u. s. w. gefüllter Röhren bestimmte Wassergehalt gröſser ist, als der indirecte, durch den Verlust ermittelte, was Er durch Diffusion von Wasserdampf aus der feuchten Luft in die trockene der Chlorcalciumröhre erklärt. Diese Diffusion findet in derselben Ausdehnung statt, gleichgültig ob man Kork- oder Kautschukstopfen anwendet, ob man dieselben mit Siegellack verschlieſst oder nicht; sie ist sehr unbedeutend, wenn kein Luftstrom durch die Röhren hindurch getrieben wird, dagegen sehr wahrnehmbar, wenn das letztere der Fall ist. Man hat daher bei sehr genauen Wasserbestimmungen durch eine besondere Versuchsreihe den an einem bestimmten, bei allen Versuchen unveränderlichen Apparat haftenden Fehler vorher zu ermitteln, wobei noch zu beachten ist, daſs dieser Fehler abhängig ist von der Zeit, welche zwischen den beiden Wägungen verstreicht, und der Luftmenge, welche durch den Apparat hindurchgetrieben wird. Auſserdem hat man noch zu berücksichtigen, daſs die Länge und Weite der Chlorcalciumröhren genügen muſs, um das feuchte Gas vollkommen „chlorcalciumtrocken" zu machen; daſs das Chlorcalcium in allen Röhren von möglichst gleicher Beschaffenheit ist, was man durch Erhitzen der gefüllten Röhren in einem passenden Thermostaten erreicht; daſs alle Wägungen so kurz wie möglich vor und nach der Ausführung der Versuche vorzunehmen sind.

In einer zweiten Abhandlung (1) beschreibt Er einen zur directen Wasserbestimmung besonders geeigneten Apparat, als dessen wesentlicher Bestandtheil eine Platinröhre hervorzuheben ist, in welcher das Glühen der wasserhaltigen Substanz vorgenommen wird, und welche an beiden Enden mit Wasser gekühlt werden kann, so daſs ein Anbrennen der Korke nicht möglich ist. Bei Versuchen, welche Er mit diesem Apparat bei Weiſsglühhitze ausführte, fand Er, daſs die Zunahme des Gewichts der

(1) J. pr. Chem. 12, 347; Dingl. pol. J. [illegible], 282.

Absorptionsröhren eine bedeutend gröfsere ist, als wenn bei niederer Temperatur oder mit einem Glührohr aus schwer schmelzbarem Glas operirt wird, was wieder nur durch eine stattfindende Diffusion von aufsen nach innen durch das glühende Platin erklärt werden kann. Da der Fehler des Apparates auch in diesem Falle eine constante, nur von der Zeitdauer und der Menge des hindurchgetriebenen Gases abhängige Gröfse zu sein scheint, so läfst sich derselbe in Rechnung bringen und dadurch die Wasserbestimmung aufserordentlich genau ausführen. Die Thatsache, dafs die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre bei durchgehendem Strom innerhalb gleicher Zeiten fast 40 mal gröfser ist als ohne Strom, erklärt Er durch den physikalischen Satz: „Läfst man ein Gas in die äufsere Atmosphäre ausströmen, so dafs an der Ausflufsöffnung der Druck gleich dem der äufsern Atmosphäre ist, so wird an allen Stellen, an welchen das ausströmende Gas einen Querschnitt passirt, der kleiner ist als die Ausströmungsöffnung, der Druck kleiner als derjenige der Atmosphäre.“ Solche Stellen sind aber die Austritte aller Capillarräume der zum Verschlufs dienenden organischen Substanz, in welchen die von aufsen nach innen gerichtete Diffusion durch den in gleichem Sinne wirkenden, wenn auch schwachen Druck der äufsern Atmosphäre unterstützt wird.

E. Waller (1) giebt eine Tabelle zur Umrechnung der bei *Wasseranalysen* gefundenen und in Milligrammen im Liter ausgedrückten Zahlen in solche von Grains in der Gallone (= 231 Cubikzoll).

Nach G. C. Wittstein (2) vermeidet man den bei der quantitativen Bestimmung des *Abdampfrückstandes eines Wassers* auftretenden Uebelstand, dafs sich der kohlens. Kalk krystallinisch ausscheidet und fest an die Wand des Gefäfses anlegt, wodurch ein Entfernen von der Schale und genaues Wägen unmöglich wird, dadurch, dafs man durch Ausziehen mit kleinen Mengen Wasser zunächst alles Lösliche entfernt und in einer

(1) Am. Chemist 5, 278. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 9.

kleinen tarirten Schale sammelt, hierauf das an der großen Schale noch Haftende in Salzsäure löst und durch kohlensaures Natron wieder fällt. Hierbei wird es in denselben Zustand, wie es der Abdampfrückstand enthielt, wieder niedergeschlagen. Man braucht daher nur den entstandenen und wieder krystallinisch gewordenen Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, auszuwaschen, zu dem Inhalt der tarirten Schale hinzuzufügen und das Ganze einzutrocknen.

Th. Garside (1) macht darauf aufmerksam, daſs bei der gewöhnlichen *Härtebestimmung des Wassers* mit Seifenlösung, wenn dasselbe viel Magnesiasalze enthält, stets ein intermediärer Schaum sich zu bilden beginnt, der so lange zunimmt, bis nahezu aller Kalk ausgefällt ist, und oft so dauernd ist, daſs er die ganze Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Minuten lang bedeckt. Erst auf Zusatz von neuer Seifenlösung beginnt das Verschwinden des Schaums scharf und bestimmt einzutreten.

J. A. Wanklyn (2) schlägt zur raschen Prüfung auf *Magnesia im Trinkwasser* vor, ein bestimmtes Volumen desselben mit überchüssigem Ammoniumoxalat zu versetzen und nun das Filtrat mittelst Seifenlösung auf seine Härte zu untersuchen. Er macht dabei auf das verschiedene Verhalten, besonders auf die Nichtäquivalenz der Magnesia- und Kalksalze gegen Seifenlösung aufmerksam. Er findet, daſs, während 1 Aequiv. Kalk 1 Aequiv. Seife zersetze, 1 Aequiv. Magnesia $1^1/_2$ Aequiv. Seife bedürfe, ehe der dauernde Schaum zum Vorschein komme. Ein anderer Punkt sei der, daſs zum Hervorrufen der Endreaction bei der Magnesiahärte stets eine gewisse Zeit nothwendig sei, während die der Kalkhärte unmittelbar erfolge.

W. Hempel (3) hat die volumetrischen Bestimmungsmethoden der *Schwefelsäure im Wasser* von Wildenstein (4), Trommsdorff, Boutron und Boudet (5) dadurch vervollkommnet, daſs Er, um den Ueberschuſs an neutralem Kalium-

(1) Chem. News **31**, 245. — (2) Chem. News **32**, 186. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 16. — (4) Jahresber. f. 1862, 573. — (5) Jahresber. f. 1869, 826; vgl. auch Jahresber. f. 1873, 908.

chromat anzuzeigen, wie bei der Chlortitration, salpeters. Silber als Indicator wählt. Man stellt sich am zweckmäfsigsten $^1/_{25}$ Normallösungen von salpeters. Baryt und neutralem chroms. Kali dar, die man auf einander stellt, indem man ein abgemessenes Quantum der Barytlösung zum Kochen erhitzt und cubikcentimeterweise von der Chromatlösung zusetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen der Silberlösung zusammengebracht augenblicklich die bekannte rothbraune Färbung giebt, setzt dann noch 1 cbcm Barytlösung zu und fügt nun die Chromatlösung $^1/_{10}$cubikcentimeterweise hinzu, bis die Reaction eintritt. Bei der Titration von Wassern verfährt man in gleicher Weise, indem man einen Ueberschufs von Baryumnitratlösung zufügt und denselben durch die Chromatlösung ermittelt. Hat man ein saures Wasser zu untersuchen, so wird dasselbe vorher durch Zusatz von kohlens. Kalk neutralisirt. Zu bemerken ist noch, dafs die Reaction mit der Silberlösung *sogleich* eintreten mufs, weil auch der suspendirte chroms. Baryt sich nach einiger Zeit mit der Silberlösung umsetzt, und dafs die Silberlösung so concentrirt sein mufs, dafs alles Chlor in dem zugebrachten Tropfen der Flüssigkeit ausgefällt wird.

Nach Th. Rosenbladt (1) ist dieser Methode der Vorwurf zu machen, dafs das ausgeschiedene Baryumchromat nicht erst nach einiger Zeit, sondern momentan mit dem Indicator in Wechselwirkung tritt und daher das Ende der Reaction schwierig erkannt wird. Er wendet deshalb als Indicator ein Gemenge von 1 Th. Essigsäure (5 Proc.), 2 Th. Jodkalium, 3 Th. Eisenjodürsaccharat und 24 Th. Stärkelösung an. Die Kaliumchromatlösung ist so gestellt, dafs eine schwache Jodreaction eintritt, wenn gleiche Volumina derselben und einer Baryumchloridlösung, von welcher 1 l 1 g SO_3 entspricht, zusammengemischt und nach dem Aufkochen und Absetzen des Niederschlags ein Tropfen der klaren Flüssigkeit herausgenommen und mit einem Tropfen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 577.

des Indicators auf einer weifsen Unterlage in Berührung gebracht wird.

R. Fresenius (1) hat bei der Analyse des Grindbrunnens zu Frankfurt a. M. aufs Neue constatirt, dafs die gewichtsanalytische Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs in Schwefelwasser* durch Fällen desselben mit Kupferchlorid und Ueberführung des im gefällten Schwefelkupfer enthaltenen Schwefels in schwefels. Baryt, und die mafsanalytische Bestimmung mit titrirter Jodlösung ganz übereinstimmende Resultate geben. Zur Bestimmung *flüchtiger Fettsäuren* im Wasser verdampft Er eine sehr grofse Menge Wasser auf einen kleinen Rest, versetzt die stark alkalische Flüssigkeit mit wenig überschüssiger Schwefelsäure, destillirt, neutralisirt das Destillat mit Baryt, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Zur Bestimmung der sonstigen organischen Substanzen wird das Wasser vollkommen zur Trockne verdampft und der vollkommen trockene und zerriebene Rückstand mit reinem absolutem Alkohol ausgezogen. Der Auszug wird destillirt, mit Wasser versetzt, wobei sich gewöhnlich etwas Harz abscheidet, der in Alkohol nicht lösliche Rückstand mit Wasser ausgezogen, mit etwas Schwefelsäure erwärmt, um alle Kohlensäure zu entfernen, unter Zusatz von etwas Bleioxyd zur Trockene verdampft und mit chroms. Blei verbrannt.

Th. Garside (2) macht darauf aufmerksam, dafs das Nefsler'sche Reagens mit Wasser, welches kleine Mengen von Schwefelwasserstoff oder alkalischen Sulfiden enthält, eine ähnliche Färbung hervorbringt, wie ammoniakhaltiges Wasser. Dieselbe unterscheidet sich jedoch von der durch Ammoniak verursachten dadurch, dafs sie nicht verschwindet, wenn die Lösung mit Salzsäure neutralisirt wird. Er glaubt, dafs diese Thatsache unter gewissen Umständen zu einer Bestimmung kleiner Quantitäten *Sulfiden oder Sulfiten im Wasser* verwendbar sein möchte. Ferner zeigt Er, dafs *Regenwasser* direct mit dem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 321. — (2) Chem. News 32, 245.

Nefsler'schen Reagens versetzt stets ein trübes Aussehen bekommt, das jedoch nicht eintritt, wenn es vorher der Destillation unterworfen wurde. Ueber den Grund dieser Erscheinung ist Er noch nicht im Stande, sich näher auszusprechen.

Nach W. H. Watson (1), der die Trübung des Quell- wie Regenwassers durch das Nefsler'sche Reagens gleichfalls öfters beobachtet hat, rührt dieselbe von einem Gehalt des Wassers an Magnesiasalzen her.

H. B. Cornwall (2) hat die Wanklyn'sche (3) colorimetrische Methode der *Ammoniakbestimmung im Wasser* dadurch vereinfacht, dafs Er 5 Flaschen nimmt, welche von der titrirten Chlorammoniumlösung 20, 15, 10, 5 und 2·5 cbcm in 100 cbcm Wasser enthalten und mit 2 cbcm Nefsler'schem Reagens versetzt sind. Er erhält dadurch Probeflüssigkeiten, welche schon eine angenäherte Bestimmung des Ammoniakgehalts gestatten und dadurch die genauere Titrirung bedeutend abkürzen.

W. H. Deering (4) macht darauf aufmerksam, dafs bei der *colorimetrischen Bestimmung* des *Ammoniaks im Wasser* mit Nefsler'schem Reagens die Intensität der Färbung fortwährend zunimmt und keineswegs ihren Höhepunkt nach 10 Minuten erreicht hat, so dafs bei mehreren aufeinander folgenden Proben die zuerst gemachten verhältnifsmäfsig dunkler gefärbt sind, als die letzten. Er schlägt daher vor, die in dem auf Ammoniak zu prüfenden, auf Zusatz von Nefsler'schem Reagens nach 10 Minuten langem Stehen entstandene Färbung durch Zusatz einiger Tropfen Caramellösung zu reinem Wasser nachzuahmen und den mit der unveränderlichen Caramellösung gefüllten Cylinder zum Vergleich mit der Normallösung anzuwenden. Ferner zeigt Er, dafs selbst in dem reinsten destillirten Wasser eine Spur von Ammoniak zurückgeblieben, für welche daher eine Correction nothwendig sei; dafs die meisten

(1) Chem. News **31**, 268. — (2) Am. Chemist **6**, 210. — (3) Jahresber. f. 1867, 827. — (4) Chem. Soc. J. [2] **13**, 679.

Trinkwasser bei der Destillation mit kohlens. Natron oder übermangans. Kali das Ammoniak in den ersten 100 cbcm des Destillates enthalten; dafs jedoch auch in den folgenden Destillaten noch wahrnehmbare Spuren von Ammoniak enthalten seien. Auch das käufliche Stangenkali, sowie das Kaliumpermanganat giebt viel Ammoniak, wenn es mit Wasser destillirt wird; man hat daher dasselbe durch längeres Kochen vorher auszutreiben.

Zu dieser Abhandlung hat A. Wanklyn (1) eine Bemerkung gemacht, worin Er zeigt, dafs dieselbe keineswegs neue Gesichtspunkte enthält, und die von Chapman, Smith und Ihm (2) zuerst angewandte Methode gegen die von Frankland und Armstrong (3) eingeführte Verbrennungsmethode in Schutz nimmt.

Ed. Hoffmann (4) hat über die *Salpetersäurebestimmung in Wassern* ausführliche Mittheilung gemacht. Wenn eine nur annähernde Bestimmung genügt, so ist unbedingt nach einer mafsanalytischen Bestimmung durch Indigolösung zu greifen, ist dagegen eine genauere Bestimmung erwünscht, so erhält man mittelst der auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür zu Stickoxyd beruhenden Methode ein sicheres Resultat, selbst wenn viel organische Substanzen in dem Wasser vorhanden sind. Zur Bestimmung der Salpetersäure mit Indigolösung hat Er das Verfahren von Marx (5) und Trommsdorff (6) dahin abgeändert, dafs Er gleiche Volumina Wasser und Schwefelsäure in Anwendung bringt, und den Titer der Indigolösung so stellt, dafs 5 cbcm einem gleichen Volumen einer Salpeterlösung entsprechen, welche in 1 l 50 mg Salpetersäure enthält. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter Indigolösung ist also gleich 10 mg Salpetersäure auf 1 l zu berechnen, wenn 5 cbcm irgend eines Wassers zu dem Versuche verwendet worden sind. Wenn der Gehalt eines Wassers über 50 mg im Liter steigt, so ist es nöthig, dasselbe mit destillirtem Wasser um das 2-, 5-, 10fache zu

(1) Chem. News **21**, 249. — (2) Jahresber. f. 1867, 827. — (3) Jahresber. f. 1868, 839. — (4) Arch. Pharm. [3] **6**, 518. — (5) Jahresber. f. 1868, 845. — (6) Jahresber. f. 1869, 828.

verdünnen und den Versuch zu wiederholen; jetzt aber entspricht jeder verbrauchte Cubikcentimeter Indigo der doppelten, 5-, 10-fachen Menge Salpetersäure auf 1 l. Zur Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd hat Er das Schulze'sche Verfahren (1) als das zweckmäfsigste gefunden und unter folgender Abänderung constante Resultate erhalten. Nachdem mittelst Indigolösung der Gehalt des Wassers an Salpetersäure annähernd festgestellt wurde, wird ein Quantum Wasser, welches 10 bis 30 mg Salpetersäure enthält, auf etwa 20 bis 30 cbcm eingedampft, in das Zersetzungskölbchen gebracht, die Entbindungsröhre angefügt und unter Entweichenlassen des Dampfes auf 3 bis 5 cbcm eingekocht. Man taucht hierauf das freie Ende der Gasentwicklungsröhre in bereit gehaltene heifse salzsäurehaltige Eisenchlorürlösung, entfernt die Lampe und läfst nun langsam 10 bis 15 cbcm Eisenchlorürlösung in den Zersetzungskolben fliefsen, schliefst hierauf mit einem Quetschhahn, bringt die Entwicklungsröhre in heifses destillirtes Wasser und läfst in kurzen Zwischenräumen von diesem so viel nachfliefsen, bis alles Eisenchlorür in den Zersetzungskolben nachgedrängt ist. Ist dieses geschehen, so wird die Entwicklungsröhre unter die Natronlauge getaucht und darin ein kleines Kautschukventil, welches das Zurücksteigen der Natronlauge, wie das stofsweise Hervorschleudern des Stickoxyds verhindern soll, übergestülpt und tief in die Mafsröhre hineingeschoben. Man erhitzt nun wieder das Zersetzungskölbchen, öffnet den Quetschhahn und kann in aller Ruhe die Uebertreibung des entwickelten Stickoxyds vornehmen. Bei der Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure kann man auch mit Vortheil zum Verdrängen der Luft reine luftfreie, von Natronlauge völlig absorbirbare Kohlensäure verwenden, wie man sie leicht durch Anwendung von ausgekochtem Marmor erhalten kann. Als Zersetzungsgefäfs werden in diesem Fall kleine Liebig'sche Trockenröhren gewählt und das Erhitzen in einem Glycerinbad vorgenommen. Nach Einfüllen des wenige

(1) Jahresber. f. 1872, 881.

Cubikcentimeter betragenden salpetersäurehaltigen Rückstandes wird im Glycerinbad bis zum Kochen erhitzt und etwas Kohlensäure hindurchgeleitet. Man nimmt nun die Trockenröhre aus dem Bad heraus und läfst halb erkaltet 4, höchstens 8 cbcm der ausgekochten, gesättigten, aber wieder erkalteten Mischung von Eisenchlorür und Salzsäure hinzufliefsen, und entfernt durch längeres Hindurchleiten von Kohlensäure alle Luft und erhitzt im Glycerinbad, bis alles Stickoxyd ausgetrieben ist. Ein Verlust an Stickoxyd ist, wie aus speciell in dieser Richtung angestellten Versuchen hervorgeht, nicht zu befürchten, da die Einwirkung der Eisenchlorürlösung erst bei hoher Temperatur beginnt. Zum Schlufs hat Hoffmann noch Tabellen angegeben, welche die Berechnung der Salpetersäure aus dem Stickoxydvolumen erleichtern.

A. Vogel (1) bedient sich zum Nachweis der *Salpetersäure im Trinkwasser* des ächten Blattgoldes, welches Er mit einigen Cubikcentimetern reiner Salzsäure dem Wasser vor dem Eindampfen hinzusetzt. Ist Salpetersäure vorhanden, so entsteht je nach der Menge der vorhandenen Nitrate auf Zusatz von Zinnchlorür eine rothe Färbung. Diese Methode hat vor anderen den Vortheil, dafs sie die Anwendung der conc. Schwefelsäure, welche häufig nicht ganz frei von Salpetersäure ist, vermeidet, sowie dafs die Färbung nicht wie bei anderen Reactionen nur vorübergehend wahrgenommen wird, sondern sich unverändert erhält.

R. Böttger (2) empfiehlt zum Nachweis der *Nitrite oder Nitrate im Trinkwasser* die von E. Kopp (3) vorgeschlagene Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure.

E. Nicholson (4) empfiehlt zur Bestimmung der *Nitrite im Trinkwasser* eine verdünnte Jodkaliumlösung. Das durch die salpetrige Säure abgeschiedene Jod kann entweder mittelst arseniger Säure titrirt, oder colorimetrisch bestimmt werden, in-

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 666. — (2) N. Rep. Pharm. **24**, 356. — (3) Jahresber. f. 1872, 890. — (4) Chem. News **32**, 168.

dem man die durch die Abscheidung des Jods hervorgebrachte Färbung mit einer auf salpetrige Säure gestellten Normaljodlösung, oder mit einer Jodkaliumlösung, in welcher durch titrirte Chamäleonlösung der gleiche Farbenton hervorgerufen wurde, vergleicht.

H. Kämmerer (1) hält sich trotz den Einwürfen von Fresenius (2) und Fischer (3) auf Grund neuer Versuche zu der Annahme berechtigt, daſs in mit Salpetersäure und organischen Stoffen zugleich verunreinigtem Wasser *salpetrige Säure* durch Kochen entstehen und deshalb die von Fresenius (2) angegebene Methode zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Als einzige sichere Reaction auf salpetrige Säure stehe daher nur die von Ihm (4) empfohlene zu Gebote. Die Empfindlichkeit derselben lasse sich noch steigern, wenn man dem Jodkaliumkleister etwas broms. Natron hinzusetze. Aber auch bei dieser Reaction dürfe nur eine sofort eintretende Bläuung als sicher durch salpetrige Säure veranlaſst gelten, weil nach 15 bis 20 Minuten auch zwischen Natriumbromat und Jodkalium allein bei Gegenwart von Essigsäure eine Zersetzung eintrete. Die vermeintliche Verschärfung der Reaction bei Anwendung von Schwefelsäure lasse sich durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodwasserstoffsäure erklären. Die überaus leichte Reducirbarkeit der Salpetersäure sei überhaupt viel zu wenig beachtet worden und sei das eine der Hauptursachen der verschiedenen Beurtheilung einiger Wasseruntersuchungsmethoden, wie der Bestimmung der Salpetersäure mit Indigolösung, oder der organischen Substanz mittelst übermangans. Kalis. Für die Prüfung auf *Salpetersäure* hält Er Schwefelsäure, Jodkalium und Zinkstaub für die geeignetsten Reagentien.

W. D. Gratama (5) hat durch Versuche nachgewiesen, daſs die Einwände von Kämmerer (6), Aeby (7) und Fi-

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 68; Monit. scientif. [3] 5, 522. — (2) Jahresber. f. 1873, 905. — (3) Jahresber. f. 1874, 966. — (4) Jahresber. f. 1873, 905. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 72. — (6) Jahresber. f. 1873, 905. — (7) Ebendas.

scher (1), welche gegen die Zuverlässigkeit der Trommsdorff'schen (2) Methode zur Bestimmung der *salpetrigen Säure* gemacht worden sind, unbegründet seien. Namentlich zeigt Er, dafs die Behauptung von Kämmerer, dafs die von der Schwefelsäure freigemachte Salpetersäure von den im Wasser stets vorhandenen organischen Substanzen zu salpetriger Säure reducirt werde, durch in dieser Richtung angestellte Experimente nicht bestätigt wird. Ein gleiches gilt auch von der Behauptung Aeby's, welcher dem humuss. Eisen die Fähigkeit, die Jodkaliumstärke zu bläuen, zugeschrieben hat. Das humuss. Eisen besitzt nach Ihm diese Fähigkeit nicht, dagegen hat Er gefunden, dafs reines Eisenoxydhydrat, wie es durch Fällen von Eisenchlorid mit Ammoniak erhalten wird, aus Jodkaliumstärke Jod frei zu machen vermag.

M. v. Pettenkofer (3) bedient sich zur Unterscheidung der *freien Kohlensäure im Trinkwasser* von der an Basen gebundenen einer weingeistigen Lösung von Rosolsäure, welche mit etwas Aetzbaryt bis zur beginnenden röthlichen Färbung neutralisirt wurde. Man bringt von dieser Lösung etwa 1/2 cbcm zu 50 cbcm Wasser. Enthält dasselbe freie Kohlensäure, so wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich, enthält es aber nur doppelt-kohlens. Salze, so wird die Flüssigkeit roth.

F. Muck (4) hat bei Anwendung der Sauer'schen (5) *Schwefel*bestimmungsmethode die Bildung von Schwefelsäureanhydrid beobachtet, weshalb Er das Nachspülen der Verbrennungsröhre mit Wasser unter allen Umständen für geboten erachtet.

S. D. Hayes (6) hat eine Modification des Verfahrens von Stock (7) zur Bestimmung des *Schwefels in Kohlen* u. s. w. angegeben, welche darin beruht, dafs man die feingepulverte Substanz mit dem mehrfachen Volumen einer alkoholischen Natron-

(1) Jahresber. f. 1873, 907. — (2) Jahresber. f. 1869, 827. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 348; Dingl. pol. J. 217, 158. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 16. — (5) Jahresber. f. 1873, 908. — (6) Am. Chemist 5, 276. — (7) Jahresber. f. 1874, 968.

lösung anrührt und dann Kalkhydrat bis zum dicken Brei hinzusetzt, im Uebrigen aber ganz wie Stock verfährt. Statt der nachfolgenden Behandlung mit Ammoniumnitrat läfst sich auch direct der Masse feingepulvertes Natriumnitrat beimengen.

T. T. Morell (1) verfährt bei der Bestimmung des *Schwefels in Erzen*, da der Zusatz von chlors. Kali oder Brom die Wirkung der Salzsäure sehr schnell abschwächt, folgendermafsen: Das gepulverte Erz wird in Salzsäure in einem Kolben gelöst, welcher mit einer eingeschliffenen Welter'schen Sicherheitsröhre zum Zugiefsen der Säure und mit einer angeschmolzenen Entwicklungsröhre versehen ist. Die Mündung der letzteren taucht in eine kleine Flasche, die eine oxydirende Mischung oder besser eine Lösung von Zinkoxyd in Kalilauge enthält. Wenn die Zersetzung beendigt ist, so wird allmählich durch die Sicherheitsröhre eine Lösung von chlors. Kali hinzugefügt, wodurch nicht sowohl aller ausgeschiedene Schwefel, sondern auch der von der alkalischen Lösung zurückgehaltene Schwefelwasserstoff oxydirt wird. Man vereinigt dann nach dem Ansäuern den Inhalt der beiden Kolben und bestimmt die gebildete Schwefelsäure in der bekannten Weise.

L. Kastner (2) bedient sich zur quantitativen Bestimmung des *Tellurs* der Stolba'schen (3) Methode der Reduction mit Trauben- oder Invertzucker. Man löst das Tellur in möglichst wenig Königswasser auf, übersättigt mit Soda, erhitzt zum Kochen, fügt die Zuckerlösung hinzu und kocht die schäumende Lösung noch 5 bis 10 Minuten lang, wodurch alles Tellur ausgeschieden wird. Es ist zweckmäfsig, die Lösung gleich nach der Reduction im heifsen Zustand zu filtriren und noch etwas Zucker hinzuzusetzen, weil sich dann das Tellur nicht so leicht oxydirt. Das Tellur kann man dann als solches auf einem gewogenen Filter oder besser als tellurige Säure bestimmen, indem man es in einem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure löst und die Lösung in einem Porcellantiegel verdampft.

(1) Am. Chemist 5, 364. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 142. — (3) Jahresber. f. 1873, 214.

W. C. Young (1) macht auf die Ungenauigkeit der *volumetrischen Chlorbestimmung* mit Kaliumchromat als Indicator bei Gegenwart alkalischer Phosphate und Pyrophosphate aufmerksam, ein Umstand, der besonders bei der Analyse phosphorsäurehaltiger Aschen sehr ins Gewicht fällt.

F. A. Falck (2) hat die Methode der Silbertitrirung nach Volhard (3) zu einer *volumetrischen Bestimmung des Chlors* besonders im Harn angewandt. Zu einer abgemessenen Menge der Lösung werden 5 cbcm Eisenalaunlösung zugesetzt und so viel Salpetersäure, bis die Lösung farblos geworden ist. Hierauf wird durch einige Tropfen einer titrirten Rhodanammoniumlösung die Flüssigkeit roth gemacht und so lange titrirte Silberlösung hinzugesetzt, bis die rothe Färbung verschwunden ist. Jetzt wird wieder Rhodanammoniumlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Flüssigkeit einen Stich ins Röthliche zeigt. Die Differenz der verbrauchten Silber- und Rhodansalzlösung entspricht dem Chlorgehalt der Flüssigkeit. Zur Bestimmung des *Chlorgehalts im Urin* werden 10 cbcm des filtrirten Harns in einer Platinschale mit chlorfreiem Salpeter und Natriumcarbonat eingedampft und geglüht, die weiſse Salzmasse in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und in der oben angegebenen Weise titrirt. Da sich beim Veraschen mit Salpeter stets salpetrige Salze bilden, so wird die mit Salpetersäure stark sauer gemachte Lösung mit einem Ueberschuſs von Silberlösung versetzt und die Mischung hierauf zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten titrirt.

E. Kopp (4) bedient sich zur *Bestimmung von Chlor, Brom und Jod* in organischen, besonders hoch nitrirten Verbindungen folgender Methode. In eine ca. 60 mm lange, 5 bis 6 mm weite, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre wird die mit reinem Eisenoxyd gemengte organische Substanz gebracht, so daſs sie eine lockere Schicht von 12 bis 13 cm Länge bildet. Auf diese

(1) Chem. News **32**, 6. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 12. — (3) Jahresber. f. 1874, 998. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 769 (Corresp.); Dingl. pol. J. **216**, 542.

Schicht werden mehrere enggewundene Spiralen von feinem Eisendrath in einer Gesammtlänge von 20 bis 25 cm eingeschoben und der Rest der Röhre mit porösen Krusten von entwässerten reinen Sodakrystallen angefüllt. Man bringt nun den Theil der Röhre, wo die Eisenspiralen sich befinden, ins Glühen und rückt mit der Hitze nach und nach bis zum geschlossenen Ende vor. Hierbei wird die in Berührung mit Eisenoxyd befindliche organische Substanz vollständig zersetzt, während die Halogene als wenig flüchtige Eisenverbindungen zurückgehalten werden. Die Röhre wird nach dem Erkalten äufserlich gereinigt und der Inhalt in einem Kolben mit destillirtem Wasser gekocht, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

J. Löwenthal (1) empfiehlt das *Bleihyperoxyd* als ein empfindliches Reagens auf *freie Salzsäure* neben einem Chlorür. Dasselbe wird durch freie Salzsäure unter Entwicklung von Chlor rasch in Bleichlorid übergeführt, während die Chlorüre von der Zusammensetzung MCl und MCl$_2$ ohne Einwirkung sind. Von den Chlormetallen M$_2$Cl$_6$ wirkt das Fe$_2$Cl$_6$ stark auf das Bleihyperoxyd ein, nicht aber Al$_2$Cl$_6$, vorausgesetzt, dafs Alaun, der keine freie Säure enthielt, zur Darstellung verwandt wurde. Zinnchlorid wird in seinen beiden Modificationen rasch durch Bleihyperoxyd zersetzt, was Er für einen Beweis ansieht, dafs in beiden Zinnlösungen salzs. Zinnoxyd vorhanden sei.

A. Hilger (2) hat zur Prüfung der *Salzsäure auf arsenige Säure und schweflige Säure* eine Lösung von Jod in Jodkalium sehr geeignet gefunden. 2 bis 3 ccm der zu prüfenden Salzsäure werden mit der Jodlösung so lange versetzt, bis ein kleiner Ueberschufs an Jod vorhanden ist. Man führt nun die bekannte, auf Bildung von Arsenwasserstoff beruhende Reaction aus, indem man sie in ein Glaskölbchen bringt, einige Stücke chemisch reinen Zinks hineinwirft und das Kölbchen mit einem Kork, in welchen ein mit Silbernitrat getränkter Papierstreifen

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 306. — (2) Arch. Pharm. [3] **6**, 393; N. Rep. Pharm. **24**, 707; Zeitschr. anal. Chem. 1875, 388.

eingeklemmt ist, lose verschliefst. Tritt keine Schwarzfärbung ein, so war die Entfärbung des Jods nur durch schweflige Säure veranlafst. War dagegen Arsen vorhanden, so hat man noch auf schweflige Säure zu prüfen, was durch Zusatz von Chlorbaryum leicht geschehen kann. Man entfernt in diesem Falle die in der Salzsäure ursprünglich vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum und versetzt das klare Filtrat mit der Jodlösung. Entsteht dadurch aufs Neue ein Niederschlag von Baryumsulfat, so ist derselbe nur durch die aus der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure veranlafst worden.

S. Reymann (1) macht auf das Vorkommen von *Bromoform im käuflichen Brom* aufmerksam und giebt als Erkennungsmittel des ersteren den zu niedrigen Gehalt des gesättigten Bromwassers an Brom, sowie den charakteristischen Geruch an, der besonders stark hervortritt, wenn man das Brom mit Jodkaliumlösung zusammenbringt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligs. Natron entfärbt.

Nach A. Hilger (2) erkennt man einen Gehalt der *Salpetersäure an Jod* resp. an *Jodsäure* am besten, wenn man die mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Säure mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und nun etwas Zinn hinzubringt. Es bildet sich durch die Einwirkung des Zinns auf Salpetersäure Stickoxyd und salpetrige Säure, welche beide sehr energisch reducirend auf Jodsäure einwirken. Er hält dieses Verfahren für zuverlässiger, als den zu diesem Zweck von der Pharmacopöe vorgeschlagenen Schwefelwasserstoff, da bei unvorsichtiger Anwendung des letzteren leicht ein Gehalt an Jodsäure übersehen werden kann.

Thibault (3) hat die Will-Varrentrapp'sche *Stickstoffbestimmung* in der Weise modificirt, dafs Er dieselbe in einem Wasserstoffstrom vornimmt. Sein Apparat besteht aus einer eisernen Röhre von 20 mm Durchmesser und 90 cm Länge, so dafs sie in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen gelegt an

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 792. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 391; N. Rep. Pharm. 24, 705; Zeitschr. anal. Chem. 1875, 396. — (3) Dingl. pol. J. 217, 518; Chem. Centr. 1875, 558.

beiden Enden um 15 cm herausragt. An jedem Ende sind mittelst Korken kurze Glasröhren befestigt, von denen das hintere mit einem Wasserstoffapparat verbunden wird. Die Röhre wird, nachdem sie durch Glühen im Wasserstoffstrom gereinigt, mit grobkörnigem Natronkalk gefüllt, der auf eine Länge von 35 cm mittelst Eisenspiralen festgehalten wird. In den leeren Raum hinter dem Natronkalk wird ein Schiffchen aus Eisenblech, das zu $^3/_4$ mit pulverförmigem Natronkalk gefüllt ist, gebracht, und nun das Ganze im Wasserstoffstrom ca. 10 Minuten geglüht. Nach dem Erkalten nimmt man das Schiffchen heraus, entfernt mittelst eines Platinlöffels einen Theil des Natronkalks, bringt die Substanz hinzu, schüttet den herausgenommenen Antheil darauf, schiebt das Schiffchen rasch in die Verbrennungsröhre, welche vorher mit dem Absorptionsapparat verbunden war, setzt den Wasserstoffstrom in Gang und verbrennt dann wie gewöhnlich, indem man das Schiffchen von vorne nach hinten erhitzt.

A. Bobierre (1) macht auf die Ungenauigkeiten der *Stickstoffbestimmung* mit Natronkalk aufmerksam, welche nach Ihm hauptsächlich in einer Dissociation des Ammoniaks durch zu hohe Temperatur ihre Ursache habe, und empfiehlt, um sie zu vermeiden, keine zu langen Röhren anzuwenden und die Operation so rasch wie möglich auszuführen.

W. Knop (2) hat in Folge der Mittheilung von Wagner (3) Sein Azotometer zur *Stickstoffbestimmung* noch mehr verbessert. Das U-Rohr wird aus einem Stück gebogen und behält unten in der Biegung dieselbe Weite, wie im übrigen Körper. An der Biegung und zwar rechtwinkelig zur Ebene, in welcher die beiden Schenkel des U-Rohrs liegen, wird ein kurzer federkieldicker Tubulus angelöthet. Das U-Rohr, dessen beide Schenkel möglichst nahe an einander gerückt sein müssen, setzt man in einen Glascylinder von 15 cm Weite, der 2 bis 3 cm über dem Boden gleichfalls eine Tubulatur von 2 cm Durchmesser hat

(1) Compt. rend. 80, 960; Monit. scientif. [3] 5, 582. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 174. — (3) Jahresber. f. 1874, 972.

und in welche mittelst eines Korks ein Glashahn eingesetzt ist, welcher mit Hülfe eines Kautschukröhrchens mit dem Tubulus der U-Röhre verbunden ist. Oben am Cylinder ist ein Messingring mit zwei Klammern zur verticalen Haltung des U-Rohrs im Cylinder und einer Vorrichtung angebracht, mittelst welcher das Zersetzungsgefäſs in den Cylinder eingesenkt und festgehalten werden kann. Auf diese Weise ist es möglich gemacht, daſs das Gas im Zersetzungsgefäſs und in beiden Schenkeln des U-Rohrs dieselbe Temperatur annehmen kann. Auch daſs das Wasser aus dem U-Rohr, ungeachtet es ganz von Kühlwasser umgeben ist, mittelst des Glashahns ausgelassen werden kann, dürfte für einen weitern Vorzug angesehen werden.

A. Esilman (1) hat bei der Bestimmung des *Ammoniaks* im Gaswasser u. s. w., welches Schwefelcyanammonium enthält, beobachtet, daſs bei der Entwicklung desselben durch caustische Alkalien stets etwas zu viel erhalten wird, indem bei dieser Behandlung auch die Schwefelcyangruppe Ammoniak liefert. Er benutzt daher in solchem Falle caustischen Kalk oder Magnesia zum Freimachen des Ammoniaks, wobei dieser Fehler vermieden wird.

Th. Schlösing (2) hat zur Bestimmung des *Ammoniakgehalts* der Luft einen Apparat construirt, welcher es gestattet, in verhältniſsmäſsig kurzer Zeit (einigen Stunden) viele Tausend Liter Luft durch die zur Absorption des Ammoniaks dienende Flüssigkeit hindurchstreichen zu lassen und dennoch vollständige Absorption zu erzielen.

Fr. Gramp (3) hat die Bestimmungsmethoden der *Salpetersäure* einer vergleichenden Prüfung unterzogen und die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak mittelst Natriumamalgam als die rascheste und genaueste gefunden.

P. C. Plugge (4) hat die von Ihm (5) zur Prüfung auf Carbolsäure vorgeschlagene Reaction nun auch umgekehrt zur Prü-

(1) Chem. News **31**, 16. — (2) Compt. rend. **80**, 265. — (3) J. pr. Chem. [2] **11**, 72. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 130. — (5) Jahresber. f. 1872, 921.

fung auf *salpetrige Säure* angewandt, indem Er eine Lösung von reinem salpeters. Quecksilberoxydul mit Carbolsäurelösung versetzt und nun zu dieser ganz farblos bleibenden Mischung die auf salpetrige Säure zu prüfende Flüssigkeit zusetzt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist zwar geringer als die mit Jodkaliumstärke und Schwefelsäure, auch tritt die Färbung bei gleicher Menge salpetriger Säure nicht immer in gleicher Stärke auf, so dafs die Methode zu einer genauen quantitativen Bestimmung ungeeignet ist, allein immerhin läfst sich diese Methode in solchen Fällen, wo die Jodkalium- oder Chamäleonreaction unzuverlässig ist, mit Vortheil verwenden. Zur Aufklärung verschiedener widersprechender Angaben über die Bestimmung der salpetrigen Säure (vergl. diesen Bericht S. 919) hat Er noch einige Versuche angestellt, welche folgende Resultate ergaben: 1) Es ist unmöglich, die Destillationsmethode von Fresenius (1) mit einer quantitativen Bestimmungsmethode zu verbinden, wie es Fischer (2) vorgeschlagen hat. 2) Die künstliche reine Essigsäure enthält immer Stoffe, die bei der Destillation mit übergehen und die Kaliumpermanganatlösung entfärben, sie ist daher nicht anwendbar, wenn man nach Kubel (3) im Destillat die salpetrige Säure durch Chamäleon nachweisen will. 3) Die von Kämmerer (4) behauptete Reduction der Nitrate tritt nicht so leicht ein, sie ist daher kein Grund, um bei der Destillation Essigsäure anstatt Schwefelsäure zu gebrauchen. 4) Die Menge salpetriger Säure, welche bei der Destillation nicht mit übergeht, wird ganz oder gröfstentheils in Salpetersäure umgewandelt.

M. Buchner (5) empfiehlt, um das bei der Nachweisung des *Phosphors* im Mitscherlich'schen Apparat häufig auftretende heftige Stofsen zu umgehen, die Destillation im Dampfstrom vorzunehmen.

K. Kraut und H. Precht (6) haben die Zulässigkeit des Rose'schen Verfahrens zur Bestimmung der *phosphorigen Säure*

(1) Jahresber. f. 1873, 905. — (2) Jahresber. f. 1874, 966. — (3) Ebend. und J. pr Chem. 102, 229. — (4) Jahresber. f. 1873, 905 u. dieser Bericht S. 919. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 165. — (6) Ann. Chem. 177, 274.

mit Hülfe von Quecksilberchlorid geprüft und dasselbe für sehr genau und bequem gefunden. Man löst das phosphorige Salz in Salzsäure, setzt einen Ueberschuſs von gepulvertem Quecksilberchlorid hinzu und erhitzt im Wasserbad, bis sich das entstandene Chlorür vollständig abgesetzt hat, sammelt dasselbe auf einem gewogenen Filter und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Befreit man noch das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber und anderen Basen, welche die Phosphorsäurebestimmung beeinträchtigen, so ergiebt die Fällung mit Chlormagnesium-Ammoniak die Gesammtphosphorsäure und damit eine Controle für die Reinheit der angewandten Substanz.

T. R. Ogilvie (1) hat Seine (2) Beobachtungen über die Bestimmung der *Phosphorsäure* als phosphors. Magnesia-Ammoniak ausführlich mitgetheilt. Das Resultat Seiner zahlreichen, in der verschiedensten Weise abgeänderten Versuchsreihen läſst sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: 1) Die Bestimmung der Phosphorsäure in Verbindung mit Alkalien als phosphors. Ammoniak-Magnesia ist vollkommen zuverlässig und genau, wenn ein *mäſsiger* Ueberschuſs der Magnesiamischung angewendet wird. 2) Die Bestimmung der Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk fällt dagegen nach dieser Methode nicht befriedigend aus. Es wird, veranlaſst durch die lösende Wirkung des Ammoniumoxalats, ein zu *niedriges* Resultat erhalten, wenn ein mäſsiger Ueberschuſs der Magnesiamischung verwendet, ein zu *hohes* Resultat aber, wenn ein gröſserer Ueberschuſs der Mischung gebraucht wird. 3) Eben so unbefriedigend ist die Bestimmung der mit Kalk, Eisen und Thonerde verbundenen Phosphorsäure, da die Wirkung des citronens. Ammoniaks eine ähnliche ist. Zu hohe oder zu niedrige Resultate werden erhalten, je nach der Quantität des vorhandenen citronens. Salzes und der Magnesiamischung. 4) Die Fällung in heiſser Lösung, sowie auch das Wiederlösen und Wiederfällen des Niederschlags vermeidet die durch den Gebrauch der erwähnten Reagentien veranlaſsten

(1) Chem. News 31, 274; 32, 5, 12, 70. — (2) Jahresber. f. 1874, 975.

Fehler nicht vollständig. 5) Bei angemessenem Gebrauch der Reagentien wird der Fehler nie mehr als 1 bis 1·3 Proc. betragen, bei unvernünftigem Gebrauch derselben dagegen können Fehler von 10 bis 12 Proc. entstehen. Bei genauen Bestimmungen sollte daher immer die Molybdänsäuremethode oder eine andere der Fällung mit Magnesiamischung vorausgehen.

Zu dieser Abhandlung bemerkt E. W. Parnell (1), dafs nach Seinen Versuchen die Reinheit des unlöslichen Doppelsalzes nicht durch die Menge der Magnesiamischung, sondern durch die Concentration und die Art der Fällung bedingt sei. Wenn man verdünnte Lösungen anwende und die Magnesiamischung unter beständigem Rühren langsam hinzusetze, laufe man keine Gefahr, dafs Magnesiahydrat zugleich niedergeschlagen werde.

E. Dransard (2) hat die Methode von Chancel (3) zur Bestimmung der *Phosphorsäure* mit Wismuthnitrat in der Art modificirt, dafs Er die saure Lösung vor dem Zusatz des salpeters. Wismuths sorgfältig mit Sodalösung neutralisirt und den aus Wismuthphosphat und anderen basischen Wismuthsalzen bestehenden Niederschlag nach dem Trocknen mit kohlens. Natron und Oxalsäure in einem kleinen Porcellantiegel zusammenschmilzt, wodurch Natriumphosphat und metallisches Wismuth gebildet wird. Das erstere wird in Wasser gelöst, angesäuert und durch eine ammoniakalische Chlorcalciumlösung in Calciumphosphat übergeführt, das dann in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt wird.

J. Hughes (4) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Analyse mineralischer Phosphate die *Phosphorsäure*bestimmung mittelst der Magnesiamethode leicht zu hohe Resultate ergiebt, wenn die ursprüngliche salzsaure Lösung des Minerals nicht vorher zur Trockene abgedampft wurde, indem sich der phosphors. Ammoniak-Magnesia leicht etwas Magnesiumsilicat beimengt.

(1) Chem. News **32**, 222. — (2) Am. Chemist **5**, 401 übersetzt aus Monit. des produits chimiques. — (3) Jahresber. f. 1859, 666. — (4) Chem. News **31**, 209.

T. T. Morrell (1) schlägt vor, zur Bestimmung der *Phosphorsäure* den gelben, durch molybdäns. Ammoniak erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser in verdünnter Kalilauge zu lösen und das in dem Niederschlag enthaltene und zur Phosphorsäure in ganz bestimmtem Verhältnifs stehende Ammoniak mit Nefsler'schem Reagens colorimetrisch zu bestimmen.

W. W. Stoddart (2) hat die Liebig'sche Methode der volumetrischen Bestimmung der *Phosphorsäure*, Fällen der Phosphorsäure in essigs. Lösung mit titrirter Eisenchloridlösung und Ferrocyankalium als Indicator, dadurch modificirt, dafs Er statt Ferrocyankalium Rhodankalium anwendet, wodurch die Erkennung der Endreaction wesentlich erleichtert wird.

A. W. Rofs (3) theilt eine Methode zur Erkennung und Bestimmung der *Phosphorsäure* mittelst des Löthrohrs mit. Dieselbe beruht auf der schönen Opalescenz, welche einer reinen Borsäureperle durch eine bestimmte Menge Phosphorsäure mitgetheilt wird. Die Phosphate der Alkalien, Gufseisen, die Phosphide der eigentlichen Metalle, manche Turmaline, Axinite und ähnliche Mineralien geben direct diese Opalescenz. Die Stärke derselben wird bestimmt durch Vergleichung mit einer gleich grofsen Perle, welche durch eine titrirte Phosphorsäurelösung den gleichen Grad der Opalescenz erhalten hat. Die Phosphate der alkalischen Erden bilden weifse, schneeballenähnliche Kugeln, die Phosphate der Erden amorphe Fragmente, welche in der durchsichtigen Borsäureperle schwimmen. Um aus diesen die Phosphorsäure frei zu machen und die Opalescenz hervorzurufen, wird mit der Borsäureperle etwa $^1/_{10}$ des Volumens Magnesiumsulfat zusammengeschmolzen und die entstandene weifse Perle durch vorsichtigen Zusatz von etwas Kaliumcarbonat wieder klar gemacht. Bringt man jetzt das kleinste Stückchen des Phosphats in die so vorbereitete Perle, so wird beim Erhitzen das-

(1) Am. Chemist 5, 235. — (2) Am. Chemist 6, 20. — (3) Chem. News 32, 217.

selbe zersetzt und nach dem Erkalten erscheint die charakteristische Opalescenz, die mit einer auf ähnliche Weise erhaltenen Probeperle verglichen werden kann. Auch zur Erkennung und Bestimmung des *Kaliums* bei Gegenwart von *Natrium* giebt Er (1) Anhaltspunkte, um mittelst des Löthrohrs zu diesem Ziel zu gelangen. Er (2) bedauert überhaupt, dafs die chemische Analyse und Synthese mittelst des Löthrohrs (*pyrology*) (3) heute noch so wenig Beachtung fände, und empfiehlt dieselbe als eine elegante, billige, rasche und genaue Methode, die noch einer grofsen Ausdehnung und Anwendbarkeit fähig sei.

S. W. Johnson (4) giebt an, dafs die Trennung der *Phosphorsäure von Eisen und Thonerde* nach Otto (5) vollständig und genau gelingt, wenn ein genügender Ueberschufs von Weinsäure zugesetzt wird, was man an der dunklen Farbe der Lösung erkennt. Ein Ueberschufs von Weinsäure beeinträchtigt nicht die Genauigkeit des Verfahrens, dagegen giebt die Anwendung von Citronensäure veränderliche Resultate.

W. Flight (6) hat die verschiedenen Methoden zur *Trennung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure* vergleichend geprüft und dabei folgende Resultate erhalten. Die von Berzelius und Fuchs angegebene Methode, die Phosphorsäure von der Thonerde durch Kieselsäure, resp. kiesels. Kali zu trennen, bietet nicht nur, wie schon Ludwig (7) gezeigt, grofse Schwierigkeiten, sondern giebt auch gemäfs den Untersuchungen von Janovsky (8) und Schweitzer (9) zu niedrige Resultate; auch die Methode von Otto, die Thonerde und Eisenoxyd mittelst Weinsäure in Lösung zu erhalten, ist ungenau, weil sich dem phosphors. Magnesia-Ammoniak leicht ein Magnesiumsalz der organischen Säure beimengt, und dann, wie schon Knapp (10)

(1) Chem. News 32, 237. — (2) Chem. News 32, 254. — (3) Jahresber. f. 1873, 892. — (4) Am. Chemist 6, 105. — (5) Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 5. Aufl. S. 342. — (6) Chem. Soc. J. [2] 13, 592; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 764; Dingl. pol. J. 217, 159. — (7) Jahresber. f. 1870, 980. — (8) Jahresber. f. 1872, 899. — (9) Jahresber. f. 1870, 964. — (10) Jahresber. f. 1865, 698.

gezeigt und Pribram (1) bestätigt, wegen der Löslichkeit des Magnesium-Ammoniumphosphats in einem Ueberschuſs des Tartrats, besonders wenn Thonerde zugegen ist. Der Ersatz der Weinsäure durch Citronensäure verbessert die Methode nicht. Wackenroder's (2) Methode in ihrer ursprünglichen Form, die salzsaure Lösung der Thonerde und Phosphorsäure mit Baryumcarbonat zu digeriren und dann mit Kalilauge zu versetzen, giebt gleichfalls ungenaue Resultate, indem nicht alle Phosphorsäure in dem Barytniederschlag enthalten ist. Die Anwendung der Molybdänsäuremethode nach Sonnenschein (3) oder etwas modificirt nach Ogilvie (4) liefert zwar hinreichend genaue Resultate, aber sie bedarf einer salpeters. Lösung, die nicht immer leicht zu erhalten ist. Die Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd nach Rose (5), durch Schmelzen mit kohlens. Alkali, liefert nach Ihm immer ein phosphorsäuehaltiges Eisenoxyd. Die von Reiſsig (6) abgeänderte Methode Reynoso's (7), die Phosphorsäure als Zinnphosphat zu fällen, kann, wie schon Girard (8) nachgewiesen, bei Gegenwart von viel Eisen und Thonerde nicht angewandt werden, auch liegt eine Fehlerquelle in der Verunreinigung des käuflichen Zinns mit Arsen. Ein ähnlicher Einwand läſst sich gegen die Quecksilbermethode Rose's (9) machen, da, wie schon Schweitzer (10) fand, es schwierig ist, die Salpetersäure vollständig durch Abdampfen zu entfernen, und auch mit der Verbesserung von Munroe (11) dieselbe zur Trennung von Eisenoxyd nicht anwendbar ist. Die Methode, das Eisenoxyd und die Phosphorsäure mit Ammoniak zu fällen und dann mit Schwefelammonium zu digeriren, verlangt nach Schweitzer eine zweimalige Behandlung und liefert trotzdem noch zu kleine Resultate. Die Wismuthmethode (12)

(1) Jahresber. f. 1865, 698. — (2) Jahresber. f. 1849, 572. — (3) Jahresber. f. 1851, 616. — (4) Jahresber. f. 1872, 899. — (5) Rose, Handb. der anal. Chem., 4. Aufl., 2, 405. — (6) Jahresber. f. 1856, 726. — (7) Jahresber. f. 1851, 613. — (8) Jahresber. f. 1862, 567; vgl. auch W. C. Williams, Jahresber. f. 1870, 965. — (9) Jahresber. f. 1849, 567. — (10) Jahresber. f. 1870, 964. — (11) Jahresber. f. 1871, 506. — (12) Jahresber. f. 1860, 622.

ist gleichfalls unzuverlässig, und auch die Methode von Chancel (1), die Phosphorsäure durch Silbernitrat und Carbonat oder besser Silberoxyd zu fällen, ist bei Gegenwart von Eisen und Thonerde werthlos, da diese Oxyde gleichfalls niedergeschlagen werden und eine Trennung des Silberphosphats mit Ammoniak oder Hyposulfit nicht vollständig gelingt. Nach Seinen Versuchen ist folgender Weg zur Trennung der Phosphorsäure von beiden Oxyden der beste: 1) Vom Eisen. Die schwach saure Lösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig reducirt und dann mit überschüssigem Schwefelammonium behandelt, nahe bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag enthält keine Spur von Phosphorsäure. 2) Von der Thonerde. Die Lösung des Thonerdephosphats wird mit einem hinreichenden Ueberschuſs von Natronlauge versetzt, um alles in Lösung überzuführen, und dann so viel Chlorbaryum hinzugefügt, bis alle Säure in Baryumphosphat verwandelt ist. Man läſst nun einige Stunden vor Kohlensäure geschützt stehen, filtrirt und wäscht mit natronhaltigem Wasser aus. Dieſs letztere ist nothwendig, weil sich das Baryumphosphat durch reines Wasser zersetzt, wodurch die Phosphorsäurebestimmung beträchtlich zu niedrig ausfällt. 3) Von Eisen und Thonerde zu gleicher Zeit. Die nicht zu saure Lösung wird nach dem Vorschlag von Chancel (2) mit einem Ueberschuſs von Natriumhyposulfit längere Zeit gekocht und filtrirt, dabei bleibt alles Eisen mit einem Theil der Phosphorsäure in Lösung, während alle Thonerde mit dem andern Theil der Säure im Niederschlag enthalten ist; die Trennung läſst sich dann nach den unter 1) und 2) angegebenen Methoden ausführen. Wenn die Phosphorsäure gegenüber der Thonerde nicht überwiegt, so findet sich die erstere vollständig in dem Thonerdeniederschlag und die Eisenlösung ist frei davon. Flight hat ferner noch die Zusammensetzung der bei Gegen-

(1) Jahresber. f. 1859, 666. — (2) Jahresber. f. 1858, 616.

wart überschüssiger Phosphorsäure erhaltenen Niederschläge bestimmt und findet sie nach der Formel zusammengesetzt:



$$7\,Al_2O_3 . 6\,P_2O_5 \quad \text{und} \quad 7\,Fe_2O_3 . 6\,P_2O_5.$$

Er macht noch auf den zerstörenden Einflufs aufmerksam, welchen verdünnte Lösungen von Natriumphosphat auf Glasgefäfse ausüben, und welcher darin besteht, dafs Kieselsäure aufgenommen wird, während phosphors. Kalk sich abscheidet. Die Ueberführung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure gelingt nach Seinen Versuchen vollständig, wenn dieselbe 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbad mit einigen Tropfen Vitriolöl erhitzt wird.

F. Sestini (1) hat mit Rücksicht auf die Bestimmung der *Phosphorsäure in Aschen* Versuche über die Löslichkeit des Eisenphosphats angestellt, und gefunden, dafs das mit kaltem Wasser ausgewaschene Phosphat noch nach 28tägigem Auswaschen mit kaltem Wasser Phosphorsäure an dasselbe abgab; 1 g des so gewaschenen Phosphats mit täglich erneuten Wasserquantitäten gekocht war erst in 10 Tagen in ein basisches Salz übergegangen, das an Wasser keine Säure mehr abgab; 1 g des kalt gewaschenen Phosphats mit verdünnter (9procent.) Essigsäure 44 Stunden geschüttelt, liefs 0·007 Eisenphosphat in Lösung übergehen.

A. A. Hayes (2) macht auf das weit verbreitete Vorkommen der *Phosphorsäure* und *Vanadinsäure* in den Gesteinsarten aufmerksam. Zur Bestimmung der ersteren schmilzt Er das fein gepulverte Mineral mit einem Gemenge von 202 Th. Kalisalpeter und 53 Th. Natriumcarbonat zusammen, zieht die Schmelze mit Wasser aus und prüft auf Phosphorsäure in der üblichen Weise. Zur Erkennung der *Vanadinsäure* befeuchtet Er das feine Pulver des Minerals mit Schwefelsäure und läfst es einige Tage an einem warmen Orte stehen, bis die Masse nahezu trocken geworden ist und krystallisirte Salze gebildet sind. Unter der Loupe bemerkt man dann bläulich-schwarze, rundliche, krystal-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 905 (Corresp.). — (2) Chem. News 31, 166.

linische Aggregate, welche aus einem Salz des blauen Vanadinoxyds bestehen und in denen die Gegenwart desselben leicht durch Reagentien nachgewiesen werden kann. Diese blauen Krystalle liefern jedoch nur die ursprünglichen Gesteine, Felsarten, welche durch Oxydation verändert sind, geben sie nicht, dafür sieht man gelb gefärbte Vanadinverbindungen, welche die Gegenwart derselben anzeigen.

C. Schumann (1) hält es bei der Bestimmung der *Phosphorsäure in Guanosorten* für unnöthig, die organische Substanz vorher durch Glühhitze zu zerstören und verfährt mit bestem Erfolge einfach in der Weise, dass Er 10 g der fein gepulverten Substanz mit 100 cbcm Wasser und 40 cbcm Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. $^1/_2$ Stunde lang kocht. Nach dem Verdünnen auf 500 cbcm wird filtrirt, 25 cbcm abgemessen und darin mit Molybdänsäurelösung in bekannter Weise die Phosphorsäure gefällt.

E. Luck (2) kritisirt in scharfer Weise die Abhandlung Joulie's (3) über die Bestimmung der *zurückgegangenen Phosphorsäure*, und wirft Demselben vor, dafs Er die von Fresenius, Neubauer und Luck (4) veröffentlichte Arbeit zu wenig berücksichtigt und sich mit fremden Federn zu schmücken versucht habe.

Die „Chemical News" (5) veröffentlichen in einer fortlaufenden Reihe von Aufsätzen den Bericht einer zur Prüfung der bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* und des *Kaliums* gebräuchlichen Methoden niedergesetzten Commission, worauf hier nur verwiesen werden kann, um so mehr, da derselbe nur eine Zusammenstellung und Kritik bekannter Methoden enthält.

J. A. Kaiser (6) hat die Methode von Schneider (7) und Fyfe (8), das *Arsen* bei gerichtlichen Fällen dadurch aus

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 301. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 313. — (3) Jahresber. f. 1873, 922. — (4) Jahresber. f. 1871, 897. — (5) Chem. News **32**, 159, 172, 185, 200, 208; darauf bezügl. Bemerkungen finden sich noch: Ebendas. **32**, 192, 204, 228. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 250. — (7) Jahresber. f. 1851, 630. — (8) Ebendas.

Gemengen auszuscheiden, dafs man es als Chlorarsen abdestillirt, weiter ausgebildet. Nach einem ausführlichen historischen Ueberblick dieses Verfahrens giebt er eine genaue Beschreibung des von Ihm angewendeten Apparats, welcher im Wesentlichen aus einer gröfseren Kochflasche als Entwicklungsgefäfs, einer durch Glasröhren damit verbundenen kleineren als Vorlage und einem Kugelapparat als zweitem und hauptsächlichstem Condensator besteht. Der letztere stimmt in seiner Form mit dem bei der Will und Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung gebrauchten überein, nur hat er eine zwei- bis viermal so grofse Capacität. Bei der Ausführung der Methode wird zuerst das Untersuchungsmaterial in das Entwicklungsgefäfs gebracht und dann reine Schwefelsäure hinzugegossen. Die Quantität und Concentration derselben richtet sich nach der Beschaffenheit des Untersuchungsobjects. Man sehe darauf, dafs das schliefslich resultirende Gemenge auf 1 Gewichtstheil Wasser 3 Gewichtstheile Säure enthält und dabei doch flüssig genug ist, um ohne Bedenken erwärmt zu werden. Nach Zusatz der Schwefelsäure läfst man das Ganze noch wenigstens 12 Stunden stehen, um schon vor der Destillation eine mächtig zerstörende Wirkung der Schwefelsäure auf die organisirte Substanz zu veranlassen und fügt dann Chlornatrium im geschmolzenen Zustand und in gröfseren Stücken hinzu, bis der Boden des Entwicklungsgefäfses ganz mit demselben bedeckt ist. In die Vorlage wird hierauf ein 0·1 bis 0·2 g schwerer Krystall von chlors. Kali und in den Kugelapparat eine doppelt so grofse Anzahl Cubikcentimeter destillirten Wassers, als man Gramm Kochsalz angewendet hat, gebracht und nun erwärmt. Die Erwärmung darf nicht lange über den Zeitpunkt hinaus dauern, wo kein Chlornatrium mehr in dem Entwicklungsgefäfs beobachtet wird, weil sonst eine massenhafte Bildung von schwefliger Säure eintreten würde. Vom Chlorarsen wird bei richtiger Behandlung nur ein kleiner Theil in der Vorlage zurückgehalten, weitaus der gröfsere Theil gelangt bis in den Kugelapparat, wo in Folge des aus dem Kaliumchlorat und Salzsäure sich entwickelnden Chlors eine Ueberführung des Chlorarsens in Arsensäure stattfindet. Man hat jetzt

nur noch nöthig, den Inhalt des Kugelapparats durch Kochen von Chlor zu befreien, und auf Arsen zu prüfen, was entweder im Marsh'schen Apparat, oder mit Schwefelwasserstoff, oder nach der Methode von Bettendorff (1) oder Oster (2) geschehen kann. Ist die Menge von Arsen sehr bedeutend, so läfst sich auch unmittelbar nach dem Eindampfen die quantitative Bestimmung mit Magnesiamixtur ausführen, was als ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens betrachtet werden darf. Kaiser macht dann noch darauf aufmerksam, dafs bei der Vorprüfung auch die Menge der zur Anwendung gelangenden Reagentien berücksichtigt werden mufs. Wiederholt sei beobachtet worden, dafs Salzsäure bei der verlangten halbstündigen Prüfung im Marsh'schen Apparat keine wahrnehmbare Spur eines Arsenspiegels erzeugt, wohl aber kommen bei der Endprüfung, wenn durch den Gang der Untersuchung bei dem massenhaften Verbrauch das in der Salzsäure enthaltene Arsen concentrirt worden ist, ganz merkliche Flecken zum Vorschein. Vollständige Sicherheit in dieser Beziehung sei daher in keiner anderen Weise zu erreichen, als wenn der Apparat und die Reagentien vor der Hauptuntersuchung vollkommen gleich wie bei dieser behandelt, die Reagentien also auch in gleicher Quantität angewendet werden. Er theilt noch zum Schlufs einige forensische Fälle mit, in welchen die angegebene Methode praktisch zur Anwendung kam, worauf jedoch hier nur verwiesen werden kann.

Auch A. Gautier (3) hat den Nachweis und die Bestimmung des *Arsens* in thierischen Geweben zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht und dabei die gebräuchlichsten Methoden einer Kritik unterworfen. Nach Ihm erreicht man die Zerstörung der organischen Substanz und die Extraction des gesammten Arsens am vollständigsten nach einem Verfahren, welches nur wenig von dem zuerst von Orfila angewendeten, später von Filhol (4) modificirten abweicht, und das im Wesent-

(1) Jahresber. f. 1869, 869. — (2) Jahresber. f. 1872, 889. — (3) Bull. soc. chim. [2] 24, 250; Compt. rend. 81, 239 u. 286; Monit. scientif. [3] 5, 1052. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 967.

lichen darin besteht, dafs man die thierischen Stoffe abwechslungsweise mit Salpetersäure, Schwefelsäure und dann wieder mit Salpetersäure behandelt. 100 g der arsenhaltenden Substanz werden in Stücke zerschnitten und in einer Schale mit 30 g gewöhnlicher Salpetersäure mäfsig erwärmt, bis die anfangs flüssig gewordene Masse sich wieder zu verdicken beginnt und eine Orangefarbe angenommen hat. Man nimmt nun die Schale vom Feuer, fügt 5 g reine Schwefelsäure hinzu und erhitzt die sich bräunende und lebhaft in Reaction kommende Masse so lange, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen und fügt aufs neue tropfenweise 10 bis 12 g Salpetersäure hinzu, wobei die Masse wieder flüssig wird und salpetrige Dämpfe entweichen. Wenn alle Säure eingetragen ist, wird bis zur Verkohlung erhitzt und nun der leicht zu pulvernde Rückstand mit siedendem Wasser erschöpft, das Filtrat mit etwas Natriumdisulfit behandelt und hierauf das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Zur Bestimmung des Arsens bedient Er sich des Marsh'schen Apparats, indem Er nachweist, dafs unter gewissen Vorsichtsmafsregeln es gelingt, die gesammte in den Apparat gebrachte Arsenmenge in Form des bekannten Arsenrings zu fixiren und zu wägen. Diese Vorsichtsmafsregeln bestehen darin, dafs man die Wasserstoffentwicklung durch Anwendung einer verdünnten Säure sehr mäfsigt, dafs man die arsenhaltende Flüssigkeit mit der verdünnten Säure vermischt im erkalteten Zustand ganz allmählich in den Apparat bringt und dafs man endlich zur vollständigen Zersetzung des Arsenwasserstoffs denselben durch eine Röhre hindurchleitet, welche mindestens auf eine Länge von 20 bis 25 cm zur Rothgluth erhitzt ist. Das von Vielen angewendete Mittel, durch Hinzufügen einiger Tropfen Kupfervitriollösung die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen, verwirft Er gänzlich, da stets dadurch eine erhebliche Menge von Arsen zurückgehalten wird. Dagegen läfst sich das zu demselben Zwecke vorgeschlagene Platinchlorid verwenden, ohne der Genauigkeit des Verfahrens Eintrag zu thun. Schliefslich hat Er noch zur Beantwortung der Frage, ob man die Methode von Marsh durch die von Fresenius und Babo, das Schwefel-

arsen mit Soda und Cyankalium gemengt im Kohlensäurestrom zu reduciren, ersetzen soll, vergleichende Versuche angestellt, als deren Resultat sich ergiebt, daſs die Methode von Marsh weitaus genauer und empfindlicher ist und bedeutend weniger Fehlerquellen und Unsicherheiten in sich schlieſst.

R. W. E. Macivor (1) findet wie Rammelsberg (2) und Andere, daſs die Bestimmung des *Arsens* als pyroarsens. Magnesia, wenn sie unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln geschieht, der gewöhnlichen Bestimmungsmethode als arsens. Magnesia-Ammoniak vorzuziehen sei.

G. C. Wittstein (3) macht darauf aufmerksam, daſs das von Levol (4) vorgeschlagene und von Rammelsberg (5) sowie von Wood (6) wieder empfohlene Verfahren der *quantitativen Arsenbestimmung*, die arsens. Ammoniakmagnesia durch vorsichtiges Glühen in $Mg_2As_2O_7$ überzuführen, von Ihm (7) schon im Jahre 1858 mit Erfolg angewendet worden sei.

C. Patrouillard (8) bedient sich zur Reduction der *Arsensäure* in arsenige Säure, welche erstere bekanntlich nur schwierig durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird, der Oxalsäure oder des neutralen oxals. Ammoniaks.

V. C. Vaughan (9) benutzt zur qualitativen Trennung des Arsens von Antimon, Zinn, Kupfer, Wismuth und Quecksilber die Löslichkeit der Arsensäure in Wasser, und die Unlöslichkeit der Antimon-, Zinn-, Kupfer- und Wismuthoxyde, sowie die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in Salpetersäure. Er behandelt zunächst die Sulfide der genannten Metalle, wie sie beim gewöhnlichen Gang der quantitativen Analyse erhalten werden, mit starker Salpetersäure, verdampft die Säure vollständig auf dem Sandbade bei 300° bis 400°, um auch das Kupfer und Wismuthnitrat in reine Oxyde zu verwandeln, und zieht

(1) Chem. News **32**, 283. — (2) Jahresber. f. 1874, 976. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 161. — (4) Ann. chim. phys. 1846 [3] **17**, 501. — (5) Jahresber. f. 1874, 976. — (6) Jahresber. f. 1873, 925. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1863, 682. — (8) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 428 aus Repert. de Pharm. **3**, 582. — (9) Am. Chemist **6**, 41.

dann die Arsensäure mit Wasser aus und prüft auf dieselbe in bekannter Weise.

E. H. Bartley (1) bestimmt das *Antimon* in Legirungen in folgender Weise. Die in Stücke zerschnittene Legirung wird mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung behandelt, der Ueberschufs der Säure mit Ammoniak neutralisirt, mit gelbem Schwefelammonium digerirt, bis alles Antimon gelöst ist, filtrirt und das Schwefelantimon mit Salzsäure ausgefällt, wieder filtrirt und der Niederschlag so lange mit Salzsäure (?) gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Silbersalz keine Trübung hervorbringt. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen möglichst vollständig in ein Becherglas gebracht, das Filter mit Brom behandelt, um das Schwefelantimon zu lösen, und das Brom und Waschwasser in das Becherglas zu dem Niederschlag fliefsen gelassen. Man erwärmt dann den Inhalt des Becherglases mit wenig chlorfreier Salpetersäure, bis die Antimonsäure rein weifs ist, giebt, wenn sich bei der heftigen Zersetzung Schwefel ausscheiden sollte, noch etwas Brom hinzu, bringt endlich den Inhalt des Becherglases in einen Porcellantiegel, verdampft zur Trockene, glüht und wägt als Sb_2O_4.

G. C. Wittstein (2) empfiehlt zur *Werthbestimmung des Graphits* das Verfahren, welches Berthier (3) zur Bestimmung des Brennwerths einer Substanz angewendet hat. Zur Ausführung desselben wird 1 g fein zerriebenen Graphits mit 25 g gepulverter Bleiglätte gemengt, das Gemenge in einen unglasirten Porzellantiegel gebracht, mit 25 g Bleiglätte bedeckt und das Ganze zwischen Kohlen langsam erhitzt. 34 Th. reducirtes Blei entsprechen dann 1 Th. Kohlenstoff. Zur Ermittelung der übrigen Bestandtheile wird 1 g des fein gepulverten Graphits bis zur schwachen Rothgluth erhitzt und der Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung gebracht, hierauf mit kohlens. Kali-Natron und etwas festem Kalihydrat zusammengeschmolzen und dadurch

(1) Am. Chemist **5**, 436; Dingl. pol. J. **218**, 270. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 45; Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 577. — (3) Muspratt's theoret., prakt. und analyt. Chemie, 3. Aufl., **3**, 876.

eine vollständige Aufschliefsung der unlöslichen Beimengungen wie Thon und Quarz erzielt. Der durch die theilweise Zerstörung des Graphits bei dieser Behandlung entstehende Verlust an Kohlenstoff ist auf das Resultat der Analyse in so fern ohne wesentlichen Einflufs, als die anderen Bestandtheile, wie Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. durch Wägen bestimmbar sind, der schliefslich sich ergebende Verlust als Kohlenstoff angenommen und dem erhaltenen Kohlenstoff zuaddirt werden kann.

H. Schwarz (1) erinnert daran, dafs Er die Bestimmung des Graphits mit Bleioxyd schon im Jahre 1864 beschrieben habe (2).

G. C. Wittstein (3) hat ferner einen hauptsächlich für praktische Zwecke dienenden Gang der Analyse von *Braun- und Steinkohlen* angegeben, welcher sich auf die Bestimmung des Schwefels, des Wassers, der Aschenbestandtheile, des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs erstreckt, welchem jedoch nur bekannte Untersuchungsmethoden zu Grunde liegen.

W. Thorn (4) bestimmt den Gehalt der *Knochenkohle an organischen Stoffen* mit Chamäleonlösung, indem Er die Kohle mit verdünnter Natronlauge auskocht und die erhaltene Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Chamäleonlösung titrirt, wobei Er nach Woods (5) annimmt, dafs 5 Th. organische Stoffe durch 1 Th. Kaliumpermanganat oxydirt werden.

J. Hessert (6) empfiehlt zur Bestimmung der *Kohlensäure* in kohlens. Salzen das schon von Persoz (7) angegebene Verfahren, die Carbonate durch Schmelzen mit saurem chroms. Kali zu zersetzen und die entwickelte Kohlensäure durch Chlorcalcium zu trocknen und in einem gewogenen Kaliapparat aufzufangen. Man benutzt eine schwer schmelzbare, etwa 25 cm lange Röhre, welche an einem Ende in eine zweimal rechtwinke-

(1) Dingl. pol. J. **216**, 372. — (2) Ebendas. **171**, 77. — (3) Arch. Pharm. [3] **6**, 289; Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 547. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 268. — (5) Jahresber. f. 1868, 701. — (6) Ann. Chem. **178**, 186; N. Rep. Pharm. **24**, 581. — (7) Jahresber. f. 1861, 819.

lig gebogene und zugeschmolzene Spitze ausgezogen und im übrigen genau wie für die Elementaranalyse hergerichtet wird. In die Röhre bringt man zuerst etwas Chromat in gröberen Stücken, darauf feingepulvertes, sodann das gleichfalls feingepulverte kohlens. Salz, auf welches dann wieder eine Schicht von feingepulvertem Dichromat folgt. Man bringt die Röhre in einen Verbrennungsofen, verbindet mit ihr Chlorcalciumrohr und Kaliapparat, überzeugt sich von dem luftdichten Schlufs und beginnt mit dem Erhitzen, von vorne nach hinten vorschreitend, bis zuletzt die ganze Masse geschmolzen ist. Hört zuletzt die Gasentwicklung auf, so giebt man noch kurze Zeit möglichst starke Hitze, bricht die Spitze ab und leitet einige Minuten kohlensäurefreie Luft durch den Apparat. Hauptbedingung für die Genauigkeit der Resultate ist, dafs das kohlens. Salz möglichst fein gepulvert und mit dem Dichromat innig vermischt wird. — J. Volhard (1) betont in einer Anmerkung zu dieser Abhandlung die gröfsere Einfachheit dieser Methode, welche sie namentlich vor dem von Fresenius (2) empfohlenen Kohlensäurebestimmungsapparat, wodurch dieses höchst einfache analytische Verfahren zu einer recht mühsamen und langwierigen Operation werde, voraus habe. — R. Fresenius (3) tritt diesen Ausstellungen entgegen und sucht dieselben auf ihr richtiges Mafs zurückzuführen.

R. Warington (4) macht darauf aufmerksam, dafs die bei der *Kohlensäurebestimmung* mittelst des Scheibler'schen Apparats (5) anzubringende Correction von 3·2 cbcm (6), welche in der Flüssigkeit des Entwickelungsgefäfses gelöst

(1) Ann. Chem. **176**, 142. — (2) Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Braunschweig 1873. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 174. — (4) Chem. News **31**, 253. — (5) Jahresber. f. 1860, 615. — (6) In dem Referat des Jahresber. f. 1860, sowie in Fresenius' Anleit. z. quantit. Analyse, 5. Aufl., S. 898 findet sich die Angabe, dafs 0·8 cbcm als Correction dem Gasvolum hinzu zu addiren seien. In der Broschüre von Scheibler, „Anleit. z. Gebrauch des Apparats zur Bestimmung der kohlens. Kalkerde in der Knochenkohle u. s. w. Berlin 1862“ ist dagegen von 0·8 Theilstrichen die Rede. Da nun die Scala der Mefsröhre 25 Theilstriche, welche 100 cbcm entsprechen,

bleiben und daher dem entwickelten Gasvolumen hinzuzuaddiren sind, nur dann richtig ist, wenn die gebildete Kohlensäure ein ganz bestimmtes Volumen, etwa 50 bis 60 cbcm einnimmt, bei kleineren Volumina dagegen zu hoch, bei gröſseren zu niedrig angenommen ist. Unter allen Umständen richtige Resultate erhält man nach Ihm, wenn man einen bestimmten Procentsatz des entwickelten Kohlensäurevolums (derselbe richtet sich nach der Menge Säure, welche zur Zersetzung des Carbonats nothwendig ist und beträgt für die gewöhnlich anzuwendenden 15 cbcm Säure etwa 7 Proc.) als Correction in Rechnung bringt und dem entwickelten Gasvolumen hinzuaddirt. Ferner hebt Er noch hervor, daſs ein Steigen der Temperatur während des Versuchs beträchtliche Fehler verursachen kann und schlägt vor, die durch die Nähe des vor dem Instrument stehenden Experimentators unvermeidliche kleine Temperaturerhöhung durch Vorsetzen eines Glasschirmes aufzuheben, sowie auch das Entwickelungsgefäſs während des Schüttelns mit Papier zu umgeben. Um die Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei der Bestimmung der Kohlensäure in Knochenkohle und ähnlichen Substanzen zu verhüten, setzt man der Salzsäure zweckmäſsig eine kleine Menge Quecksilberchlorid zu.

A. Houzeau (1) hat Seine (2) volumetrische Bestimmungsmethode der *Kohlensäure* ausführlicher mitgetheilt.

G. Tissandier (3) berichtet über den an Bord des Ballons „Zenith" zur Bestimmung der *Kohlensäure der Luft* angewendeten Apparat.

Delachanal und Mermet (4) führen die Bestimmung des *Schwefelkohlenstoffs* in den käuflichen Sulfocarbonaten in der Weise aus, daſs Sie das schwefelkohlens. Alkali mit essigs. Blei fällen und den rothen Niederschlag von schwefelkohlens. Blei durch Kochen zersetzen. Den gemäſs der Gleichung: CS_3Pb =

enthält, so ist klar, daſs auch die anzubringende Correction das vierfache, d. h. 3·2 cbcm betragen muſs. — (1) Ann. chim. phys. [5] 6, 414. — (2) Jahresber. f. 1878, 928. — (3) Compt. rend. 90, 976. — (4) Compt. rend. 91, 92; Bull. soc. chim. [2] 34, 127.

$CS_2 + PbS$ entstehenden Schwefelkohlenstoff leiten Sie zunächst durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure, um ihn vollkommen zu trocknen und hierauf zur Absorption in ein mit Olivenöl gefülltes, vorher gewogenes Gefäfs.

David und Rommier (1) zersetzen zu demselben Zweck das Sulfocarbonat mit arseniger Säure und fangen den gebildeten Schwefelkohlenstoff in einer graduirten, unten zugeschmolzenen Röhre auf und berechnen aus dem Volumen das Gewicht des Schwefelkohlenstoffs.

A. Mermet (2) benutzt als sehr empfindliche Reaction auf lösliche *Sulfocarbonate* CS_3M_2 die Fähigkeit derselben, eine ammoniakalische Nickellösung intensiv hellrosenroth zu färben, eine Reaction, die schon früher von Braun (3) in umgekehrter Weise zur Erkennung von Nickelsalzen verwendet worden ist. Schwefelleberlösungen geben mit diesem Reagens eine gelbe, alkalische Sulfüre eine braune bis schwarze Färbung. Auch die Sulfocarbonate von Gélis (4) von der Zusammensetzung CS_4M_2 lassen sich mittelst dieser Reaction von den gewöhnlichen Sulfocarbonaten CS_3M_2 unterscheiden, indem die ersteren in sehr verdünnter Lösung eine gelbe Färbung, in concentrirter einen gelbbraunen Niederschlag, die letzteren verdünnt jene rosenrothe Färbung, concentrirt einen schönen violetten Niederschlag geben.

A. Ditte (5) hat auf die Abscheidung von bors. Kalk, den man aus einem schmelzenden Gemenge von Chlorcalcium, Chlornatrium und Chlorkalium auskrystallisiren läfst, eine neue Methode zur *Bestimmung der Borsäure* gegründet. Man versetzt die Borsäure oder ihre Alkalisalze, nachdem man vorher alle etwa vorhandene freie Säure mit Ammoniak neutralisirt hat, mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium, bringt das Ganze in einen Platintiegel und verdampft vorsichtig zur Trockne, füllt hierauf den Tiegel mit einer Mischung von krystallisirtem Chlor-

(1) Compt. rend. **81**, 156. — (2) Compt. rend. **81**, 344; Bull. soc. chim. [2] **24**, 433 u. 434. — (3) Jahresber. f. 1868, 876. — (4) Dieser Bericht S. 187; Compt. rend. **81**, 282. — (5) Compt. rend. **80**, 490 u. 561; Ann. chim. phys. [5] **4**, 549; Zeitschr. anal. Chem. 1875, 360.

natrium und Chlorkalium (gleiche Moleküle) an, bedeckt ihn mit seinem Deckel und erhitzt anfangs mäfsig, später stärker, um das Salzgemisch zum Schmelzen zu bringen. Der viel schwerer schmelzbare bors. Kalk sammelt sich am Boden des Tiegels zu einer schwammigen Masse an, löst sich auch theilweise in dem Salzgemisch auf, und wenn man den Boden des Tiegels stärker erhitzt als den oberen Theil desselben, so krystallisirt der gelöste bors. Kalk an der Oberfläche der schmelzenden Masse heraus. Es bildet sich ein Ring, welcher sich etwas über die Oberfläche der Schmelze hinaufzieht und nach einiger Zeit sämmtlichen bors. Kalk enthält. Der ursprünglich durch Fällen erhaltene Niederschlag hat keine constante Zusammensetzung und ist überdiefs im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. Nach der Krystallisation dagegen entspricht seine Zusammensetzung genau der Formel $Ca_2Bo_2O_4$, auch ist er in Wasser und einer kalten Lösung der Chloralkalien vollkommen unlöslich. Man mufs sich nur davor hüten, den amorphen bors. Kalk am Boden des Tiegels zum Schmelzen zu bringen, weil in diesem Falle immer eine glasige Perle bleibt, die hauptsächlich aus Borsäure nebst Spuren von Kalk und beträchtlichen Mengen von Kali und Natron besteht. Da bei der Schmelztemperatur des bors. Kalks die Chloralkalien sich in beträchtlicher Menge zu verflüchtigen beginnen, so kann man daran erkennen, ob man zu hoch erhitzt, oder nicht. Eine zu niedrige Temperatur ist auch nicht anzurathen, weil sonst die Krystallisation zu langsam erfolgt. Man wendet daher am besten eine mit Gas gespeiste Gebläselampe an, mittelst der es leicht gelingt, den Tiegelboden auf die hinreichende Temperatur zu bringen, ohne zugleich die Wandungen des Tiegels zu hoch zu erhitzen. Die Bildung des Ringes erfolgt sehr langsam, wenn man nur das Gemenge der Chloralkalien anwendet, sie wird jedoch erheblich beschleunigt, wenn man Chlorcalcium hinzufügt. Am besten gelingt die Operation, wenn auf 3 Th. des Gemenges 1 Th. Chlorcalcium vorhanden ist. Ist das zu untersuchende Borat in Wasser unlöslich und enthält es noch andere Basen, so löst man es in Salzsäure, entfernt die Basen nach den üblichen Methoden und verfährt wie angegeben. Zur Bestim-

mung der Borsäure neben Kieselsäure löst man die Substanz in Salzsäure oder schliefst mit kohlens. Natronkali auf, fällt die Borsäure nebst Kieselsäure mit Chlorcalcium und Ammoniak, erhitzt das Gemenge von Calciumborat und -silicat mit dem Gemenge der Chloralkalien, bis die Krystallisation erfolgt ist, wägt das Ganze und bestimmt nun den Kalk und die Kieselsäure, wobei sich aus der Differenz die Menge der Borsäure ergiebt. Bei Gegenwart von Fluor bildet sich bei der angeführten Behandlung ein Gemenge von Fluorcalcium und bors. Kalk, welches sich leicht durch Behandeln mit einer heifsen concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat, das den bors. Kalk vollständig auflöst, das Fluorcalcium aber unverändert läfst, trennen läfst.

K. Kraut, L. Orrmann und W. Küsel (1) haben die Schlösing'sche (2) *Kalium*bestimmungsmethode als überchlors. Salz einer experimentellen Prüfung unterworfen und sind dabei zu übereinstimmenden Resultaten gelangt. Statt überchlors. Ammoniak und Salpetersalzsäure anzuwenden, haben Sie es vorgezogen, reine destillirte Ueberchlorsäure zu Ihren Versuchen anzuwenden und das betreffende Kaliumsalz mit einem Ueberschufs derselben im Wasserbade zur Trockene zu verdampfen. Dem erkalteten Rückstande entzieht man die freie Säure durch Weingeist von 0·835 spec. Gew., löst ihn in heifsem Wasser, verdampft nochmals auf dem Wasserbade und bringt denselben mittelst des gleichen Weingeistes auf das vorher gewogene und mit Weingeist befeuchtete Filter. Die Gegenwart von Natrium-, Baryum- und anderen Salzen beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmungen nicht. Wenn diese Methode auch für die gewöhnliche Methode der Mineralanalyse wenig Werth besitzt, so kann sie doch bei technischen Kalibestimmungen von Nutzen sein, weil eine Entfernung der das Kalium begleitenden Basen nicht vorauszugehen hat.

J. Steiner (3) veröffentlicht eine „neue Methode der

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 152. — (2) Jahresber. f. 1871, 916. — (3) Chem. News 31, 231; Bemerk. dazu: Ebendas. 250.

Kaliumbestimmung", die jedoch nichts Neues enthält und im Fällen mit Platinchlorid unter vorausgehender Fällung der Schwefelsäure durch Baryt besteht.

G. C. Wittstein (1) giebt eine ausführliche Anleitung zur chemischen Analyse der *Potasche*, welche sich auf alle darin enthaltenen Verunreinigungen erstreckt, ohne jedoch neue Methoden zu enthalten.

E. Biltz (2) hat die van Melckebeke'sche Prüfung des *Jodkaliums* auf einen Gehalt an *Bromkalium* einer experimentellen Kritik unterworfen und fafst sein Urtheil über diese Methode, welche sich darauf gründet, dafs eine bei einer bestimmten Temperatur (16°) gesättigte Bromkaliumlösung noch eine gewisse Menge Jodkalium, dagegen kein Bromkalium mehr aufzunehmen vermag, dahin zusammen, dafs sie für unsere deutschen Verhältnisse nicht empfindlich genug, bei stärkeren Verunreinigungen von etwa 3 Proc. an aber zutreffend und stichhaltig sei, besonders wenn der von van Melckebeke vorgeschriebene kleine Wasserzusatz (zu 10 cbcm der gesättigten Lösung 10 Tropfen) nicht nach Tropfen, sondern nach Gewicht oder Mafs (10 Tropfen = 0·7 cbcm) zugesetzt werde.

H. Ballmann (3) hat die spectralanalytische Bestimmung des *Lithiums* nach Truchot (4) für nicht verläfslich gefunden, dagegen nach einer von Ihm angegebenen Extinctionsmethode bessere Resultate erlangt. Dieselbe beruht darauf, dafs bei einer gewissen Verdünnung einer Lithiumlösung die Linie Li α verschwindet. Hat man einmal die Grenzlösung, bei welcher die Linie erlischt, für eine bestimmte Menge Chlorlithium festgestellt, so kann man auf Grund dieser Daten auch in einer andern Lösung von beliebigem Gehalt das Lithium quantitativ bestimmen.

G. C. Stewart (5) ist bei der Bestimmung des *kohlens. Kalks in der Knochenkohle* wieder auf die alte Methode, den durch die entwickelte Kohlensäure entstandenen Gewichtsverlust

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 518; Am. Chemist 6, 222. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 144. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 297. — (4) Jahresber. f. 1874, 980. — (5) Chem. News 32, 276.

zu wägen, zurückgekommen, weil sie genauere Resultate gewähren soll, als die volumetrische Bestimmung mit dem Scheibler'schen Apparat. Die Bildung kleiner Mengen Schwefelwasserstoff, welche einem Gehalt der Thierkohle an Schwefeleisen ihren Ursprung verdanken, vermeidet man durch Zusatz einiger Tropfen Sublimatlösung zu der Säure. Der freie Kalk, welcher nicht selten in der Knochenkohle enthalten ist und 0·1 bis 0·5 Proc. beträgt, wird am besten ebenfalls auf diese Weise bestimmt, indem man denselben vorher durch Digestion mit kohlens. Ammoniak in Calciumcarbonat verwandelt.

H. Bührig (1) hat über die analytische Bestimmung des *didymfreien Cers* ausführliche Mittheilung gemacht. Das *schwefels. Ceroxydul* eignet sich nicht zur Wägung; es verliert aber beim Erhitzen über der Gebläselampe alle Schwefelsäure, wobei es in lachsfarbenes Ceroxydoxydul übergeht. Das *oxals. Ceroxydul* ist wegen des veränderlichen Wassergehalts gleichfalls zur Wägung ungeeignet, man mufs es ebenfalls einige Minuten der Weifsgluth aussetzen, wobei es in Ceroxydoxydul übergeht. Das durch Glühen über der Berzeliuslampe oder durch Glühen im Sauerstoffstrom erhaltene Oxydoxydul besitzt eine hellcitronengelbe Farbe, während das durch Glühen über der Deville'schen Gebläselampe geglühte Oxalat oder Sulfat eine helle Lachsfarbe zeigt. Es erleidet dabei noch eine Gewichtsabnahme von 0·3 Proc. und besitzt eine constante Zusammensetzung von der Formel Ce_3O_4(Ce = 94·178). Die löslichen Ceroxydulsalze können vollständig gefällt werden durch Oxalsäure, oxals. Ammon, Ammoniak und schwefels. Natron. Das im letzteren Fall nach dem Vorschlage von Gibbs (2) entstehende Doppelsalz von schwefels. Ceroxydulnatron kann leichter in Salzsäure gelöst werden, wenn man es vorher mit Ammoniak digerirt. Zu bemerken ist noch, dafs Weinsäure und Citronensäure die Fällung des Ceroxyduls durch Ammoniak völlig verhindert, dafs bei Gegenwart von essigs. Ammon erst bei grofsem Ueberschufs

(1) J. pr. Chem. [2] 12, 281. — (2) Jahresber. f. 1864, 702.

von freiem Ammoniak eine Fällung entsteht und dafs sich dieser Niederschlag in einem Ueberschufs von essigs. Natron wieder löst. Zucker und Ameisensäure üben dagegen keinen schädlichen Einflufs aus. Er hat ferner die Empfindlichkeit der von Gibbs empfohlenen Reaction auf Cer, die Lösung mit Bleihyperoxyd und concentrirter Salpetersäure zu kochen, festzustellen versucht und gefunden, dafs die charakteristische gelbe Farbe noch wahrzunehmen ist, wenn in 1 cbcm Lösung noch 0·0004887 g Ce_3O_4 enthalten ist. Das Cer wird am besten getrennt : von den Alkalien durch Ammoniak, oxals. Ammon und freie Oxalsäure; von Baryt und Strontian durch Schwefelsäure; von Kalk durch Ammoniak; von Magnesia, Thonerde, Chromoxyd durch Oxalsäure; von Mangan durch schwefels. Natron; von Nickel, Kobalt, Zink durch Schwefelwasserstoff in essigs. Lösung; von Eisen durch Oxalsäure, doch nur, wenn letzteres als Oxyd vorhanden ist; von Uran am besten durch Oxalsäure; von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe scharf und genau durch Schwefelwasserstoff.

E. A. Parnell (1) schlägt vor, die *Bestimmung des Eisens mit Chamäleonlösung* nicht bei Tageslicht, sondern bei Kerzenlicht vorzunehmen, da dadurch der störende Einflufs, welchen die gelbe Farbe des entstandenen Eisenchlorids auf die genaue Erkennung des Endpunkts der Oxydation ausübe, gröfstentheils vermieden werde. Eine Lösung, welche in 400 Th. Wasser 3 Th. Eisenchlorid enthält, ist bei Kerzenbeleuchtung farblos, dagegen bringt die geringste Spur von übermangans. Kali eine wahrnehmbare Färbung hervor. Zur *Titerstellung der Chamäleonlösung* empfiehlt Er die arsenige Säure, da dieselbe leicht im Zustand vollkommener Reinheit erhalten werden kann, und sich ein Uebelstand, der in der Langsamkeit der Einwirkung gegen Ende der Oxydation und in der durch Bildung von Manganoxyd hervorgebrachten braunen Färbung der Flüssigkeit besteht, durch Zusatz von wenig überschüssiger titrirter Eisen-

(1) Chem. Soc. J. [2] 18, 27.

oxydullösung vermeiden läfst. Der kleine Ueberschufs von Eisenoxydul kann dann sehr genau durch die Chamäleonlösung zurück titrirt werden. Durch diese Combination der arsenigen Säure mit Eisen hat man den Vortheil, das beste Material in Bezug auf Reinheit mit dem besten Material in Bezug auf Genauigkeit bei der Endreaction vereinigt zu haben.

W. L. Howie (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Titrirung von *Eisenoxydulsalz* mittelst einer Normallösung von Kaliumdichromat leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn Zucker zugegen ist und die Titration in salzs. Lösung ausgeführt wird. Er schlägt daher vor, in solchen Fällen, wie z. B. bei der Analyse von Ferrum carbonicum saccharatum, das Eisensalz nicht in Salzsäure, sondern in Phosphorsäure zu lösen, indem bei Gegenwart dieser der Zucker keine reducirende Wirkung auf das Dichromat ausübe.

W. F. Stock und W. Ed. Jack (2) empfehlen wiederholt (3) das Zinnchlorür als passendstes Mittel zur *Reduction von Eisenoxyd* bei Eisenerzanalysen. Die Befürchtung, dafs leicht ein Ueberschufs von Zinnchlorür hinzugefügt werde, halten Sie für unbegründet, wenn man den Punkt der vollständigen Reduction durch Betüpfeln mit frisch bereitetem Rhodankalium feststelle. Aufserdem könne man sich bei der darauffolgenden Titration mit Kaliumdichromat leicht von der Anwesenheit überschüssigen Zinnchlorürs überzeugen, wenn man vorher nur 2 bis 3 Tropfen der Dichromatlösung hinzusetze und dann mit Rhodankalium prüfe. Eine merkbare Zunahme in der Färbung bei dieser Probe, verglichen mit der vorhergehenden, bei der Reduction erhaltenen, könne als Beweis für die Abwesenheit des Zinnchlorürs betrachtet werden.

W. N. Hartley (4) theilt eine einfache Methode der quantitativen Bestimmung von *Eisenerzen* ohne Gewichte mit. Er wägt zu diesem Ende das Erz gegen reinen Eisendraht ab, bringt

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 482. — (2) Chem. News **31**, 63. — (3) Jahresber. f. 1874, 984. — (4) Chem. Soc. J. [2] **13**, 410.

die beiden Lösungen auf gleiches Volumen, und nimmt von jeder genau dieselbe Menge, etwa $^1/_{50}$ des Gesammtvolumens, wodurch die Fehler beim Wägen auch auf $^1/_{50}$ vermindert werden, reducirt die eisenoxydhaltende Lösung mit granulirtem Zink und titrirt mit Chamäleonlösung. Der Procentgehalt x an Eisen in dem Erz berechnet sich dann nach der Gleichung :

$$\frac{m.100}{n} = x,$$

wo m und n die gebrauchten Quantitäten Chamäleonlösung für Erz und Eisendraht bedeuten.

M. Boussingault (1) hat über die Analyse des *Eisens und Stahls* ausführliche Angaben gemacht. Die Bestimmung des *Kohlenstoffs* führt Er in der Weise aus, dafs Er das zerkleinerte Metall mit der 16- bis 20fachen Menge Quecksilberchlorid zusammenreibt und das aus Kohle und Quecksilberchlorür bestehende unlösliche Gemenge nach dem Auskochen mit Salzsäure, Auswaschen und Trocknen in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrom zur dunkeln Rothgluth erhitzt, um das Quecksilberchlorür zu entfernen. Der im Platinschiffchen zurückbleibende, aus Kohlenstoffverbindungen und Graphit bestehende Rückstand wird nach dem Wägen zunächst über der Lampe erhitzt, um die Kohlenstoffverbindungen, dann im Sauerstoffstrom geglüht, um den Graphit zu verbrennen. Man kann dabei die entstehende Kohlensäure wie bei der Elementaranalyse in gewogenen Absorptionsapparaten auffangen und dadurch die Genauigkeit der Bestimmung erhöhen. Abgesehen davon, dafs man mittelst dieser Methode genau erfährt, in welcher Form der Kohlenstoff im Eisen enthalten ist, kann man durch sie die kleinsten Quantitäten von Kohlenstoff wahrnehmen, welche bei anderen auf Verbrennung basirten Methoden völlig unbemerkt entgehen würden; denn selbst ein Gehalt an Kohlenstoff, der durch Bruchtheile von Milligramm ausgedrückt wird, macht sich auf dem Boden des Schiffchens noch sehr bemerklich. Die Ge-

(1) Ann. chim. phys. [5] **5**, 148.

genwart von Nickel, Kupfer, Chrom beeinträchtigt die Genauigkeit dieser Methode nicht, indem diese Metalle gleichfalls wie das Eisen in Chlorüre übergeführt werden und in Lösung gehen. Dagegen ist ein Gehalt an Wolfram dieser Methode hinderlich, da dasselbe neben der Kohle und Quecksilberchlorür zurückbleibt und beim Verbrennen der Kohle sich in Oxyd verwandelt und so den entstandenen Gewichtsverlust ganz oder theilweise compensirt. Auch ist die gebildete Wolframsäure bei der Glühhitze wohl im Stande, in Berührung mit dem Graphit denselben zu Kohlensäure zu verbrennen. Bei stark wolframhaltenden Eisensorten ist daher die directe Verbrennung des Eisens und Auffangen und Wägen der gebildeten Kohlensäure vorzuziehen. Eine genaue Bestimmung des *Siliciums*, besonders sehr kleiner Quantitäten, läſst sich nach Ihm nur auf trockenem Wege erreichen, weil auf nassem Wege schon durch die Anwendung von Glas und Porcellangefäſsen, sowie von Reagentien Spuren von Silicium nicht auszuschlieſsen sind. Wird jedoch das zerkleinerte Eisen zuerst auf dem Platinschiffchen im Muffelofen oxydirt und dann im trockenen Salzsäurestrom geglüht, so bleibt reine Kieselsäure im Schiffchen zurück, die noch durch Fluorwasserstoff auf ihre Reinheit geprüft werden kann. Zur Bestimmung des *Schwefels* leitet Er das mittelst Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas in eine Silberlösung, in welcher der Schwefelwasserstoff vollständig zurückgehalten wird. Zur Bestimmung des *Phosphors* wird das Eisen in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdunstet und calcinirt, das erhaltene Oxyd mit Soda zusammengeschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgekocht, mit Salpetersäure angesäuert und entweder mit salpetersaurem Ceroxydammoniak, oder in bekannter Weise mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt. Der in ersterem Fall entstandene Niederschlag von Ceriumphosphat wird durch eine conc. Lösung von Oxalsäure zersetzt und im Filtrat die Phosphorsäure als Ammoniak-Magnesiaphosphat bestimmt. Zur Bestimmung des *Mangans* genügt das auf die Trennung des Eisens mit Natriumacetat gegründete Verfahren vollkommen. Bei sehr kleinem Mangangehalt kann man auch die salpeters. Lösung mit Blei-

hyperoxyd behandeln, und die entstandene rothe Färbung mit Quecksilberoxydulnitrat, deren Gehalt auf eine Eisenlösung von bestimmtem Mangangehalt gestellt ist, zurücktitriren. Die Methode, das Mangan durch den galvanischen Strom als Hyperoxyd niederzuschlagen, empfiehlt sich wegen des grofsen Zeitaufwands und eintretender Störungen nicht. Was die Bestimmung des *Eisens* selbst anbelangt, so giebt nur die Titration mit Chamäleonlösung genaue Resultate. Der Titer der letzteren wird auf reines Eisen gestellt, das man leicht erhält, wenn man das beim Glühen von oxals. Eisenoxydul erhaltene Oxyd im Wasserstoffstrom reducirt und schmilzt. Schliefslich empfiehlt Er noch zur Erkennung des *Kupfers* im Eisen das bekannte Verfahren, welches auf der Trennung des Kupfers und Eisens durch Ammoniak und auf der so sehr empfindlichen Ferrocyankaliumreaction beruht.

Nach H. Uelsmann (1) entspricht die Abscheidung des Phosphors mit Molybdänsäure allein einer genauen Bestimmung des *Phosphors im Roheisen, Stahl und Eisenerzen*, und zwar wird am besten, wie schon Eggertz (2) vorgeschlagen, der Molybdänniederschlag direct gewogen, da derselbe bei 110 bis 120° getrocknet stets die gleiche Menge Phosphor (1·63 Proc.) enthält, wenn unter gleichen Verhältnissen gearbeitet wird, namentlich wenn nur Salpetersäure in der Lösung enthalten ist und der Niederschlag sich schnell bildet, wie diefs beim Zusammenbringen der vorher erwärmten Lösungen der Fall ist.

J. Alleyne (3) theilt eine spectralanalytische Bestimmung des *Phosphors im Eisen und Stahl* mit. Dieselbe beruht darauf, dafs wenn man den electrischen Funken zwischen Eisenelectroden überschlagen läfst, deutlich gewisse Linien wahrgenommen werden, welche dem Phosphor angehören, und welche vollständig verschwinden, wenn man in der die Electroden einschliefsenden Röhre die Luft durch eine Wasserstoffatmosphäre verdrängt.

(1) Dingl. pol. J. 218, 492. — (2) Jahresber. f. 1860, 620. — (3) Instit. 1875, 258.

Läfst man jedoch Sauerstoff wieder in die Röhre treten, so erscheinen dieselben wieder, und zwar steht die zur Hervorrufung derselben nothwendige Menge Sauerstoff in umgekehrtem Verhältnifs zum Phosphorgehalt des Eisens.

C. Alvargonzalez (1) schlägt zur Bestimmung des *Gesammtkohlenstoffs im Gufseisen* trotz den Einwendungen von Fresenius (2) vor, denselben durch die Verlustmethode zu ermitteln. Er löst zu diesem Zwecke die abgewogene Menge Eisen in neutraler Kupfervitriollösung auf, entfernt das ausgeschiedene Kupfer durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, wascht den Rückstand gut aus, trocknet ihn bei 100°, wägt denselben, nachdem er möglichst vollständig vom Filter getrennt wurde, in einem Platintiegel, verbrennt den Kohlenstoff und bestimmt diesen durch nochmaliges Wägen aus dem Verlust.

Nach J. W. Langley (3) bestimmt man den *Kohlenstoffgehalt des Eisens und Stahls* am besten durch Auflösen der vorher fein gepulverten und gesiebten Probe in einer neutralen Lösung von Kupfersulfat, Abfiltriren des schwammigen Kupfers und Kohlenstoffs durch ein Asbestfilter und Verbrennen der ganzen Masse in einem Sauerstoff- oder Luftstrom in einer bis zur Weifsgluth erhitzten Porcellanröhre.

F. v. Ehrenwerth (4) macht darauf aufmerksam, dafs die Eggertz'sche (5) *Kohlenstoffprobe* zur Stahlsortirung nur bei Stahlsorten, in denen ein Gehalt an Silicium nicht vorkommt, anwendbar ist, dagegen zu Irrthümern führen kann bei Stahlsorten, wo der Siliciumgehalt einen bedeutenden Einflufs auf die Härte des Stahls ausübt.

T. T. Morrell (6) löst zur raschen Bestimmung des *Mangans im Spiegeleisen* 0·130 g der Probe in Salpetersäure, versetzt mit hinreichend Natriumacetat, verdünnt genau auf 100 cbcm

(1) Am. Chemist **5**, 437. — (2) Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., S. 818. — (3) Am. Chemist **6**, 87. — (4) Dingl. pol. J. **215**, 184 aus Zeitschr. des berg- u. hüttenmännischen Vereins für Kärnthen 1874, 359. — (5) Jahresber. f. 1868, 690. — (6) Am. Chemist **6**, 45.

und filtrirt nach dem Kochen ohne auszuwaschen durch ein kleines Filter, wobei die Menge des Filtrats, wenn gleich grofse Filter angewandt werden, stets dieselbe sein wird. Die heifse, vom Eisenacetat abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak versetzt, von dem geringen Niederschlag von Eisenoxydhydrat abfiltrirt und das Mangan durch Brom gefällt, hierauf das überschüssige Brom durch Zusatz von Ammoniak und längeres Kochen entfernt und das Mangan durch Zusatz von Jodkalium und genug Salzsäure colorimetrisch bestimmt.

S. Kern (1) bestimmt das *Mangan* im *Eisen* und *Stahl* dadurch, dafs Er aus der filtrirten Eisenlösung Eisen und Mangan durch Kalilauge fällt, den gut gewaschenen und getrockneten Niederschlag in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Wasserstoffstrom reducirt, wobei metallisches Eisen und Manganoxydul gebildet wird, und nun das erstere unter einer Steinölschichte, um die Luft abzuhalten, mit dem Magnet entfernt und das zurückbleibende Manganoxydul bei Luftzutritt glüht, um es in Manganoxydoxydul überzuführen.

Nach R. Böttger (2) erkennt man die geringste Spur von *Eisen in Nickelsalzen* sehr leicht, wenn man die schwach angesäuerte Lösung des Salzes mit Rhodankalium versetzt und mit Aether schüttelt. Erscheint dabei die Aetherschichte rosenroth gefärbt, so war unzweifelhaft das Nickelsalz eisenhaltig.

R. H. Davies (3) hat die Methode von Allen (4) zum Nachweis von *Nickel* und *Kobalt* dadurch modificirt, dafs Er neben Ferridcyankalium auch noch Ferrocyankalium oder letzteres allein anwendet. Setzt man zu der Lösung der beiden Metalle in Ammoniak so viel Ferridcyankalium, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und hierauf Ferrocyankalium, so wird nur Ferrocyannickel niedergeschlagen, besonders wenn durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure eine

(1) Chem. News **32**, 100. — (2) N. Rep. Pharm. **24**, 621. — (3) Chem. News **32**, 44. — (4) Jahresber. f. 1871, 930.

theilweise Neutralisation des Ammoniaks stattgefunden hat; das Kobalt wird jedoch in Folge der gröfseren Löslichkeit in Ammoniak nicht gefällt; erst auf Zusatz von mehr Säure, wenn die Neutralisation vollständiger geworden ist, verschwindet die rothbraune Farbe und ein gelblich-weifser Niederschlag von Ferrocyankobalt entsteht. Dasselbe Resultat wird auch erhalten, wenn Ferrocyankalium allein angewendet wird (1). Zum Nachweis des Nickels läfst sich auch die grünliche Färbung, welche auf Zusatz von Ferrocyankalium in der verdünntesten Nickellösung hervorgerufen wird und die sehr verschieden ist von der, welche geringe Spuren Eisensalze erzeugen, mit Vortheil anwenden.

Fleitmann (2) empfiehlt zur Bestimmung kleiner Mengen von *Kobalt im Nickel* eine vorherige Abscheidung des Kobalts mit einem gewissen Theil des Nickels, was man leicht durch eine partielle Fällung der vorher neutralisirten salzsauren Lösung des Kobalts und Nickels mit einer schwach alkalischen Lösung von unterchlorigs. Natron erreicht, da zunächst das Kobalt in der Form von Oxydhydrat gefällt wird. Man sucht diese Fällung so zu leiten, dafs mindestens 2 Th. Nickel mit 1 Th. Kobalt niedergeschlagen wird, was man leicht an der Farbe, welche die Lösung des Niederschlags nachher zeigt, erkennen kann. Bei einem Verhältnifs von 3 Th. Nickel auf 1 Th. Kobalt ist sie fast farblos, bei mehr Nickel spielt sie ins Grünliche, bei weniger ins Röthliche. Hat man ein entsprechendes Verhältnifs von Kobalt und Nickel ausgefällt, so wird der erhaltene Niederschlag nach leichtem Auswaschen in Salzsäure gelöst, das Chlor durch Kochen beseitigt und die Lösung mit Kalilauge gefällt, das Gemenge von Kobalt- und Nickeloxydulhydrat nach dem Auswaschen in Essigsäure oder Salpetersäure gelöst und das Kobalt in gewöhnlicher Weise mit salpetrigs. Kali gefällt.

(1) A. W. Luff nimmt die Priorität dieser Reaction für zwei Studirende, Compton u. Gostling, in Anspruch, Chem. News **32**, 71, worauf Davies erwidert Chem. News **32**, 102. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 78.

F. M. Lyte (1) gründet wie Fahlberg (2) auf die vollständige Fällbarkeit einer sauren Zinklösung durch Ferrocyankalium unter Anwendung einer Uransalzlösung als Indicator, eine *volumetrische Bestimmung des Zinks,* bei welcher nur die Abwesenheit von Eisen und Kupfer, sowie von Nickel und Kobalt vorausgesetzt ist. So lange sich noch Zink in Lösung befindet, wird nur weißes Ferrocyanzink niedergeschlagen, erst wenn alles Zink ausgefällt ist wird der nächste Tropfen Ferrocyankaliumlösung zur Bildung von Ferrocyanuran eine Färbung der Flüssigkeit hervorrufen. Genauer noch läßt sich der Endpunkt der Reaction durch Betupfen eines Tropfens der Zinklösung mit einem in Uransalzlösung getauchten Glasstab erkennen. Der Vortheil dieser Methode beruht in der directen Bestimmung des Zinks in salzsaurer Lösung und in dem genauen Erkennen der Endreaction durch den Uransalzindicator.

G. Seelhorst (3) macht darauf aufmerksam, daß aus einer saures schwefels. Kali haltenden, stark sauren Zinklösung, durch Schwefelwasserstoff das *Zink* theilweise als *Schwefelzink* gefällt wird (4).

Lecoq de Boisbaudran (5) nimmt für die Bestimmung des *Kupfers* auf electrolytischem Wege die Priorität in Anspruch, indem Er (6) schon im Jahre 1867 dieses Verfahren ausführlich beschrieben, welches darauf in der Brüsseler Münze zur Trennung von Kupfer und Nickel Eingang gefunden habe.

Herpin (7) führt wie schon Merrick (8) die Analyse von *Kupfernickellegirungen* auf electrolytischem Wege aus. Er löst 1 g der Probe in Salpetersäure, verdampft fast bis zur Trockene, verdünnt mit Wasser und 4 bis 5 cbcm Schwefelsäure und unterwirft die Lösung in einer eigenthümlich geformten Platinschale der Electrolyse; dabei wird nur das Kupfer

(1) Chem. News **31**, 222. — (2) Jahresber. f. 1874, 988. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 316. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 181. — (5) Bull. soc. chim. [2] **23**, 340. — (6) Jahresber. f. 1867, 850. — (7) Dingl. pol. J. **215**, 440 aus Bulletin de la Société d'Encouragement 1874, 595; Monit. scientif. [3] **5**, 32 u. 41; Am. Chemist **6**, 213. — (8) Jahresber. f. 1871, 933.

ausgefällt. Die nur noch Nickel enthaltende Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt, die überschüssige Säure zuerst mit kohlens. Natron, dann mit Ammoniak neutralisirt und die blaue Flüssigkeit aufs Neue in einer Platinschale der Electrolyse unterworfen. Spuren von Blei und Eisen beeinträchtigen diese Methode nicht. Das Blei scheidet sich am positiven Pol als Hyperoxyd ab, das Eisen wird durch den Zusatz von Ammoniak ausgefällt. Zur Erzeugung des galvanischen Stroms kann man sich entweder zweier kleiner Bunsen'scher Elemente, oder einer kleinen Gramme'schen Maschine, oder auch eines thermoelectrischen Apparats bedienen.

Th. Carnelly (1) bestimmt kleine Mengen *Kupfer* colorimetrisch, indem Er die braunrothe Farbe, welche in einer Ammoniumnitrat haltenden Ferrocyankaliumlösung durch eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalt hervorgebracht wird, mit derjenigen vergleicht, welche die zu untersuchende Kupferlösung unter gleichen Verhältnissen erzeugt.

Fordos (2) empfiehlt zur Auffindung des *Bleis in Zinngeschirren* oder verzinnten Gefäfsen, auf eine möglichst dicke Stelle der Verzinnung einen Tropfen Salpetersäure zu bringen und zur Entfernung der Säure gelinde zu erwärmen. Nach dem Erkalten bringt man ein wenig einer verdünnten Jodkaliumlösung auf den pulverigen Flecken. Das Jodkalium wirkt nicht auf das Zinnoxyd ein, wohl aber auf das entstandene Bleinitrat unter Bildung von gelbem Jodblei. Diese Reaction ist sehr empfindlich, noch 1 Proc. Blei kann durch eine deutliche Gelbfärbung nachgewiesen werden.

A. Pürckhauer (3) macht darauf aufmerksam, dafs sich die Salpetersäure durch blofses Erwärmen nicht vollständig entfernen läfst, so dafs auch ganz bleifreies Zinn in obiger Weise behandelt eine mehr oder weniger gelbe Färbung zeigt, welche von dem durch noch vorhandene Säure ausgeschiedenen Jod her-

(1) Chem. News 32, 308. — (2) Compt. rend. 80, 794; Bull. soc. chim. [2] 23, 346; Zeitschr. anal. Chem. 1875, 389. — (3) N. Rep. Pharm. 24, 724.

rührt. Er schlägt daher vor, den Flecken vor dem Zusatz der Jodkaliumlösung mit einer stark verdünnten Kalilauge zu betupfen. Ein ähnliches Verfahren zur Entdeckung von Blei in einer Verzinnung giebt auch A. Bobierre (1) an, nur verwendet Er statt Salpetersäure Eisessig.

Th. P. Blunt (2) macht einige Angaben über die Analyse *der Mennige*, welche sich über die Erkennung und Bestimmung von Eisen, Kupfer, Silber und metallischem Blei in derselben beziehen, und von denen besonders die colorimetrische Bestimmung des *Kupfers* und *Silbers* erwähnungswerth ist. Das bei der Bestimmung des Eisens erhaltene ammoniakalische Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und in zwei gleiche Theile getheilt. Zu dem einen wird hierauf etwas überschüssiges Ferrocyankalium gesetzt und die Flüssigkeit wiederholt durch dichtes Papier filtrirt, bis die bei Gegenwart von Kupfer entstandene rothe Färbung verschwunden und das Filtrat nur noch eine schwach gelbe Färbung zeigt. Der andere Theil der Flüssigkeit wird in gleicher Weise mit Ferrocyankalium versetzt und nun die so entstandene rothe Färbung verglichen mit derjenigen, welche auf Zusatz einer titrirten Kupferlösung zu dem ersten und filtrirten Theil der Lösung erhalten wird. In ähnlicher Weise verfährt Er bei der Bestimmung des Silbers, die Mennige wird in chlorfreier Salpetersäure gelöst, das Filtrat in zwei Theile getheilt, in dem einen das Silber durch Salzsäure gefällt und die entstandene Trübung durch Filtriren beseitigt. Diese Lösung dient nun dazu, durch Zusatz einer titrirten Silberlösung die gleiche Trübung hervorzurufen, welche auf Zusatz von Salzsäure zu der zweiten Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeit entsteht.

C. Winkler (3) hat zum Zweck einer quantitativen Trennung des *Zinns vom Antimon und Arsen* das Verhalten der

(1) Compt. rend. 80, 961. — (2) Chem. News 32, 8. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 156; Dingl. pol. J. 217, 517.

Lösungen der beiden Metalle gegen Reagentien einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Zinnlösungen in Königswasser werden durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ammoniak, kohlens. Alkalien und Cyankalium vollständig gefällt, während Antimonsäurelösungen, wenn sie mittelst Weinsäure hergestellt wurden, keine Fällung erleiden. Zur quantitativen Trennung zeigte sich jedoch von allen diesen Fällungsmitteln nur das Cyankalium geeignet, weil dieses allein das Zinn vollkommen als Zinnoxyd auszufällen vermag, ohne dafs zu gleicher Zeit etwas Antimon mit niedergeschlagen wird. Da das ausgeschiedene Zinnoxyd sich nur schwierig filtriren läfst, so setzt Winkler der Lösung so viel Chlorcalcium zu, dafs der hernach mit Kaliumcarbonat ausgeschiedene kohlens. Kalk etwa das 15fache von dem Zinnoxyd beträgt. Bei der praktischen Anwendung dieses Verfahrens verfährt man folgendermafsen: Man löst das Untersuchungsobject entweder, wenn es eine Legirung ist, in Königswasser unter Zusatz von Weinsäure, oder wenn die Schwefelverbindungen der betreffenden Elemente vorliegen, in verdünnter Kalilauge, fügt Brom in kleinem Ueberschufs hinzu und neutralisirt schliefslich mit Salzsäure. Man verdünnt hierauf die Lösung auf 300 bis 400 cbcm, setzt die nöthige Menge Chlorcalciumlösung hinzu, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, versetzt mit Cyankalium und schliefslich mit einem kleinen Ueberschufs von Kaliumcarbonat, um den Kalk vollkommen auszufällen, erhitzt zum Kochen und giefst nach dem Absetzen, ohne den Niederschlag aufzurühren, die Flüssigkeit durch ein Filter. Man wiederholt die letzte Operation mit frischem Wasser noch einmal, löst den im Becherglas gebliebenen Niederschlag in wenig conc. Salzsäure und fällt zum zweiten Male mit Cyankalium und Kaliumcarbonat. Man hat so alles Antimon und Arsen im Filtrat, im Niederschlag, der gut ausgewaschen, getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters im Porcellantiegel heftig geglüht wird, Zinnoxyd und Calciumcarbonat, von welch letzterem das in unlösliche Form übergegangene Zinnoxyd leicht durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure befreit werden kann.

A. Werncke (1) benutzt die von Pisani (2) gemachte Angabe, daſs bei der Titration der durch Zink und Salzsäure reducirten Molybdänsäure mit übermangans. Kali gute Resultate erhalten werden, zu einer maſsanalytischen Bestimmung der *Molybdänsäure.* Aus Seinen zahlreichen Versuchen geht hervor, daſs die Reduction (statt Salzsäure wendet Er Schwefelsäure an) immer nur bis zu einer gewissen Stufe geht, und daſs zur Wiederoxydation nahezu dieselbe Sauerstoffmenge verbraucht wird. Man hat jedoch luftfreies Wasser zum Verdünnen anzuwenden, auch die Titration möglichst rasch auszuführen, weil die Luft rasch auf das gebildete Reductionsproduct einwirkt. Die zur Oxydation nothwendige Sauerstoffmenge beträgt durchschnittlich 15·81 Proc. Die Oxydation des Molybdänoxyds Mo_2O_3 zu Molybdänsäure MoO_3 würde 16·66 erfordern. Diese Zahl ist jedoch niemals erreicht worden; die Reduction ist daher nie ganz bis zum Sesquioxyd vorgeschritten. Die mittelst dieser Methode ausgeführten Molybdänsäurebestimmungen differiren zwischen 1 und 2 Proc., so daſs dieselbe noch nicht die wünschenswerthe Genauigkeit erreicht hat.

O. Maschke (3) theilt in Beziehung auf die von Ihm früher (4) angegebene Reaction zur Erkennung der *Molybdänsäure* mit, daſs dieselbe auch zur Unterscheidung von Wolframsäure dienen kann. Wird nämlich Wolframsäure in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, so färbt sich die Wolframsäure selbst grünlich bis schmutzig blau, nicht aber die zum Theil auf dem Platinblech sich ausbreitende Schwefelsäure, während bei Gegenwart von Molybdänsäure eine Blaufärbung der Schwefelsäure stattfindet. Vanadin-, Titan-, Tantal-, Niobsäure zeigen diese Reaction ebenfalls nicht und es scheint, daſs außer Molybdän und seinen Verbindungen kein Körper existirt, welcher diese höchst charakteristische Blaufärbung der Schwefelsäure liefert. Die Gegenwart von Phosphorsäure und fast aller

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 1. — (2) Compt. rend. 59, 301. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 125. — (4) Jahresber. f. 1873, 948.

Metalloxyde beeinträchtigt diese Reaction nicht, nur Antimonsäure und gröfsere Mengen von Zinnoxyd unterdrücken das Erscheinen der blauen Farbe vollständig. Verreibt man aber solche Gemenge mit einigen Tropfen Phosphorsäure und verdampft auf dem Platinblech zur Trockene, so läfst sich mit Schwefelsäure die Blaufärbung hervorrufen. Was die Ursache dieser Blaufärbung anbelangt, so glaubt Er, dafs nicht MoO_2, wie Er früher annahm, sondern ein zwischen MoO_3 und MoO_2 liegendes Oxyd die Blaufärbung veranlasse.

Fr. v. Kobell (1) nimmt die Priorität der von Schönn (2) und Maschke (3) aufgefundenen Reaction der *Molybdänsäure* mit Schwefelsäure für sich in Anspruch, indem Er sie schon in Seinen Grundzügen der Mineralogie 1838 bekannt gemacht habe.

J. W. Mallet (4) theilt folgende neue Reactionen der *Wolframsäure* mit : 1) Entgegen den Angaben mancher Lehrbücher wird der durch Salzsäure in einem alkalischen Wolframat erzeugte Niederschlag durch überschüssige concentrirte Salzsäure wieder gelöst. 2) Eine solche Lösung nach und nach mit kleinen Stückchen Zink zusammengebracht nimmt verschiedene Färbungen an, von denen die hervorragendste ein brillantes Magentaroth ist. 3) Wird zu der salzsauren Lösung Rhodankalium, dann metallisches Zink hinzugebracht, so entsteht eine tiefgrüne Färbung. 4) Wird dagegen zu einer Lösung von wolframs. Alkali zuerst Rhodankalium, dann Salzsäure und Zink hinzugesetzt, so entsteht eine schöne Amethystfärbung. 5) Die für dio niederen Wolframoxyde charakteristische blaue Farbe wird am besten durch Anwendung der hydroschwefligen Säure SO_2H_2 als Reductionsmittel hervorgebracht.

Fr. Gramp (5) oxydirt bei der quantitativen Analyse des *Zinnobers* denselben mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr bei 120°, wobei eine vollständige Lösung erzielt wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 317. — (2) Jahresber. f. 1869, 917. — (3) Jahresber. f. 1873, 943 und dieser Bericht S. 961. — (4) Chem. Soc. J. [2] 13, 1228. — (5) J. pr. Chem. [2] 11, 77; Monit. scientif. [3] 5, 439.

S. Kern (1) hat in dem *Rhodankalinm* ein aufserordentlich empfindliches Reagens auf *Gold* gefunden. Das letztere wird zuerst von fremden Metallen getrennt und dann mittelst Chlornatrium in das Doppelsalz $NaAuCl_4$ übergeführt. Ist Gold zugegen, so entsteht auf Zusatz dieser Lösung zu Rhodankalium eine orangerothe Trübung und bald ein eben so gefärbter Niederschlag. Beim schwachen Erwärmen verschwindet jedoch derselbe und die Lösung wird vollständig farblos.

Nach G. Ullrich (2) wird die australische *Goldprobe* von Kiesen in der Weise ausgeführt, dafs man etwa 1 kg derselben todt röstet, mit Wasser zu einem steifen Brei anrührt, einen Efslöffel voll Quecksilber hinzufügt, in einem eisernen Mörser zusammenreibt und nach einiger Zeit die gleiche Menge Quecksilber hinzusetzt. Man giebt dann einen Zusatz von heifsem Wasser, Soda und 5 bis 6 Löffel Quecksilber, reibt wieder einige Zeit, schlämmt und sammelt das Amalgam und destillirt. Man erhält so 80 bis 90 Proc. von der Goldmenge, welche durch die Feuerprobe sich ergiebt.

H. Schwarz (3) schmilzt zum Nachweis von *Gold* im Schwefelkies denselben mit reinen Eisenfeilspähnen zusammen, zersetzt das gebildete Einfach-Schwefeleisen mit verdünnter Salzsäure, röstet den geringen schwärzlichen Rückstand auf einem Thonscherben und schmilzt ihn schliefslich mit Borax und Blei zusammen, bis sich ein einziges Bleikorn in einer eisenreichen Schlacke schwimmend gebildet hat. Dasselbe wird auf der Kapelle abgetrieben, wobei ein minimales Korn zurückbleibt, in welchem die Gegenwart von Gold leicht nachgewiesen werden kann.

(1) Chem. News **32**, 171. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 517 aus berg- und hüttenmännische Zeitschrift 1875, 311. — (3) Dingl. pol. J. **218**, 212.

Carey Lea (1) empfiehlt als neues Reagens auf *Blausäure*, ein wenig reines Eisenoxydulsalz zusammen mit etwas Urannitrat zu lösen. Man erhält so eine Lösung, welche mit einem löslichen Cyanid zusammengebracht einen purpurrothen, oder in sehr verdünnten Lösungen einen schmutzigrothen Niederschlag erzeugt. Die Lösung des Reagens darf nicht sauer, sondern sollte womöglich ganz neutral und so verdünnt sein, daſs sie beinahe farblos erscheint. An Stelle des Uransalzes läſst sich auch salpeters. Kobaltoxydul anwenden und giebt eine gleich empfindliche Reaction, nur ist hier die Farbe des Kobaltsalzes störend. Die Empfindlichkeit der Berlinerblaureaction läſst sich nach Ihm auſserordentlich erhöhen, wenn man in folgender Weise verfährt. Man stellt sich eine schwache Eisenoxydullösung her und versetzt dieselbe mit wenig citrons. Eisenoxydammoniak, welches dem Eisenalaun und Eisenchlorid vorzuziehen ist; bringt man nun von dieser Lösung, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, einige Tropfen auf eine weiſse Porcellanschale und läſst einen Tropfen von der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit hinzuflieſsen, so entsteht an dem Berührungspunkte eine deutliche blaue Wolke, wenn Blausäure resp. ein lösliches Cyanid zugegen ist.

Nach E. Jacquemin (2) erkennt man die Gegenwart von *Cyankalium* neben den nicht giftigen Doppelcyanüren am besten nach folgenden Methoden : Man kocht die zu untersuchende Flüssigkeit mit unterschwefligs. Natron einige Zeit, wobei Cyankalium, nicht aber Ferrocyankalium in Rhodankalium übergeführt wird, dessen Gegenwart dann leicht durch Eisenchlorid nachgewiesen werden kann, oder man führt nach dem Vorgang von Hlasiwetz (3) das Cyankalium durch Erwärmen mit Pikrinsäure in Isopurpursäure über, eine Reaction die auch wieder nur für Cyankalium, nicht aber für Ferrocyankalium zutrifft, welch

(1) Sill. Am. J. [3] 9, 121. — (2) Ann. chim. phys. [5] 4, 135. — (3) Jahresber. f. 1859, 454; vgl. C. D. Braun, Jahresber. f. 1865, 724.

letzteres unter Bildung von Ferrocyanwasserstoffsäure und pikrins. Kali zerlegt wird. Schliefslich kann man noch die Cyanwasserstoffsäure durch Einleiten von Kohlensäure freimachen und damit die charakteristischen Blausäurereactionen ausführen. Wie Er durch besondere Versuche nachgewiesen hat, wirkt die Kohlensäure nicht verändernd auf Ferrocyankalium ein, zersetzt dagegen das Cyankalium vollständig.

A. Riche und Ch. Bardy (1) benutzen zur Erkennung und Bestimmung des *Methylalkohols im Weingeist* die verschiedenen Nüancen der Farbstoffe, welche bei der Oxydation des Methylanilins und Aethylanilins entstehen. Sie führen zu diesem Zwecke 15 cbcm des zu prüfenden Alkohols mittelst 15 g Jod und 2 g amorphen Phosphors in Jodür über, bringen dieses mit 6 cbcm Anilin zusammen und scheiden nach Beendigung der Reaction die gebildeten Basen durch ein Alkali ab. 1 cbcm derselben werden dann nach der Methode von Hofmann durch ein Gemenge von Quarzsand, Chlornatrium und Kupfernitrat oxydirt, indem man die Mischung 10 Stunden lang auf 90° erhitzt. Das Product wird hierauf mit Alkohol ausgezogen und auf 100 cbcm verdünnt. Reiner Aethylalkohol liefert auf diese Weise behandelt eine röthliche holzfarbene Flüssigkeit, enthielt jedoch dieselbe auch nur 1 Proc. Methylalkohol, so besitzt die Lösung einen entschieden violetten Ton. Durch colorimetrische Vergleichung mit Lösungen von bekanntem Gehalt, oder durch vergleichende Färbeversuche läfst sich der Gehalt an Methylalkohol genauer feststellen.

M. Berthelot (2) erhitzt, um die Gegenwart von *Aethylalkohol im Holzgeist* zu erkennen, die verdächtige Mischung mit ihrem zweifachen Volumen concentrirter Schwefelsäure. Unter diesen Bedingungen liefert der Methylalkohol nur gasförmigen Methyläther, welcher vollständig von Wasser oder concentrirter Schwefelsäure absorbirt wird, während der gewöhnliche Alkohol

(1) Compt. rend. 80, 1076; Monit. scientif. [3] 5, 627; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 697 (Corresp.); Pharm. J. Trans. [3] 5, 1006. — (2) Compt. rend. 80, 1039.

Aethylengas liefert, welches von Wasser und auch von concentrirter Schwefelsäure nur schwierig aufgenommen wird, das aber leicht erkannt und bestimmt werden kann, wenn man es von Brom absorbiren läfst. Noch 1 bis 2 Proc. Weingeist dem Holzgeiste beigemengt lassen sich auf diese Weise leicht erkennen. Aceton und die übrigen Beimengungen des Holzgeistes geben unter gleichen Bedingungen kein Aethylen.

P. Stefanelli (1) schlägt zur raschen Erkennung eines *Alkoholgehalts im Aether* vor, den zu prüfenden Aether mit etwas Anilinviolett zu schütteln, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt, während $^1/_{100}$ Alkohol noch eine deutliche Färbung giebt. Nach einer Angabe von Pratesi könne Anilinroth zu demselben Zwecke dienen, dagegen sei das von Reghini d'Olleggio vorgeschlagene Jalappenharz zu wenig empfindlich, indem es erst bei starkem Alkoholgehalt des Aethers anfange, sich in der Flüssigkeit zu lösen.

V. Griefsmayer (2) hat das *Ebullioscop* von Malligand (3) zur Bestimmung des *Alkoholgehalts von Wein* und anderen Flüssigkeiten geprüft und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Das Instrument leistet in Bezug auf Wein und Liqueure Vorzügliches und ist in gleicher Weise für die Bieranalyse zu empfehlen. Der Gehalt an Dextrin und Proteïnstoffen ist ohne wesentlichen Einflufs auf den Siedepunkt und das Verfahren viel einfacher und schneller als die Destillationsmethode und viel exacter als die saccharimetrische Bestimmung.

C. Delavaud (4) theilt eine neue *alkoholometrische* Formel mit, welche direct die Berechnung der Gewichtsprocente in Volumprocente gestattet.

J. Macagno (5) digerirt zur Bestimmung von *Glycerin* und *Bernsteinsäure im Wein* 1 l desselben mit frisch bereitetem Bleioxydhydrat und dampft auf dem Wasserbade ab. Nach Zusatz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 439 (Corresp.); Dingl. pol. J. **216**, 96. — (2) Dingl. pol. J. **218**, 262. — (3) Compt. rend. **80**, 1114. — (4) Bull. soc. chim. [2] **24**, 520. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 257 (Corresp.); Dingl. pol. J. **216**, 95; Monit. scientif. [3] **5**, 628.

einer weiteren kleinen Menge Bleioxyd zieht man mit absolutem Alkohol aus, fällt das gelöste Bleioxyd durch Einleiten von Kohlensäure aus und erhält dann beim Eindampfen fast reines Glycerin. Die mit Alkohol extrahirten Bleisalze werden mit Ammoniumnitrat gekocht, die Lösung durch Schwefelwasserstoff entbleit, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak neutralisirt und durch Eisenchlorid gefällt. Nach der Verbrennung des Eisensalzes wird aus dem Eisengehalt die Bernsteinsäure berechnet.

R. Fresenius (1) hat Seine frühere (2) Methode zur Bestimmung der *Essigsäure im essigs. Kalk*, welche in der Destillation desselben mit Phosphorsäure und Titration des erhaltenen Filtrats besteht, dadurch verbessert, dafs Er das Nachfüllen von Wasser durch Einleiten von Dampf ersetzt.

J. C. Thresh (3) bestimmt die Menge von *freier Schwefelsäure im Essig* dadurch, dafs Er eine bestimmte Menge Chlorbaryum zusetzt, das Ganze verdampft und einäschert und nun aus dem entstandenen Salzsäureverlust die freie Schwefelsäure berechnet.

Nach A. Hilger (4) gelingt der Nachweis der *freien Schwefelsäure im Essig* am besten durch Zucker, der ja bekanntlich beim Eindampfen unter Schwärzung zersetzt wird. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure läfst sich nur sicher gewichtsanalytisch in Form von $BaSO_4$ ausführen. Die Bestimmung der freien Essigsäure wird mafsanalytisch ausgeführt, indem man von den verbrauchten Cubikcentimetern Normalalkalilösung die für die freie Schwefelsäure erforderlichen in Abzug bringt.

A. Vogel (5) empfiehlt zur Prüfung des käuflichen *Essigs auf Zinn* eine verdünnte Lösung von Silbernitrat; selbst die geringsten Spuren von Zinn werden durch eine hellbraune Färbung erkannt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 172. — (2) Jahresber. f. 1866, 818. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 1. — (4) Arch. Pharm. [3] **6**, 510. — (5) Dingl. pol. J. **215**, 476.

H. Schiff (1) macht Bemerkungen über die *Bestimmung des Acetyls* in acetylirten Verbindungen. Die Vereinigung der Kali- und der Magnesia-Methode erlaubt in einzelnen Fällen Fragen zu beantworten, über welche eine dieser Methoden allein keinen Aufschlufs giebt. Bei solchen acetylirten, benzoylirten u. s. w. Säuren, welche in der Kälte von sehr verdünntem Kali nicht zersetzt werden, empfiehlt Er, zuerst in der Kälte mittelst $^1/_{10}$ Normalkalis die Sättigungscapacität (Basicität) zu bestimmen und dann unter Zusatz einer gröfseren Menge Normalkalis kochen zu lassen, um die Zersetzung herbeizuführen. Diese doppelte Anwendung der Kalimethode wird dann in einzelnen Fällen zweckmäfsig mit der Magnesiamethode verbunden werden können. Namentlich bei an Säure armen Verbindungen von höherem Molekulargewichte sollte man zu jeder Bestimmung nicht weniger als 1 bis 1·5 g anwenden.

A. H. Allen (2) beschreibt eine Methode zur Bestimmung eines etwaigen Gehaltes käuflicher *Citronensäure* an *Weinsäure*, welche im Wesentlichen mit der von E. Fleischer (3) angegebenen übereinstimmt. Allen löst 2 g der Probe in 45 cbcm verdünntem Methylalkohol von 0·920 spec. Gew.; filtrirt von etwa ungelöstem weins. Calcium oder Kalium, fügt 5 cbcm einer kalt gesättigten Lösung von essigs. Kali in obigem Alkohol hinzu, rührt um und läfst 12 Stunden stehen. Man filtrirt, wäscht einmal mit dem Methylalkohol aus, spült dann den Niederschlag mit einer kalt gesättigten wässerigen Weinsteinlösung vom Filter, digerirt ihn mit der Flüsigkeit einige Stunden in der Kälte und bringt ihn wieder aufs Filter. Die Operation hat den Zweck, das stets mitgefällte citronens. Kali zu entfernen. Der Niederschlag wird dann noch einmal mit dem Methylalkohol gewaschen und entweder direct mit titrirtem Alkali bestimmt, oder in siedendem Wasser gelöst und nach Eindampfen in einem Porcellangefäfs gewogen. Den gewogenen Rückstand kann man

(1) In der S. 651 angeführten Abhandlung. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 6. — (3) Jahresber. f. 1874, 1032.

verbrennen und in der Asche unter den nöthigen Cautelen das Alkali mit titrirter Säure bestimmen. — Verunreinigungen der Wein- und Citronensäure durch Kali- und Kalksalze, Eisen, Blei und Kupfer findet man am leichtesten in der Asche auf, deren Quantität Allen in verschiedenen Proben käuflicher Säure zu 0·05 bis 0·25 Proc. bestimmte. — Derselbe (1) bespricht die Verfälschungen und Verunreinigungen der *Weinsäure* und *Citronensäure*, sowie die Bestimmungsmethoden derselben.

A. Sienier jun. (2) theilt Moffit's Methode der *Seifenanalyse* mit. Die Seife wird sorgfältig zerkleinert und etwa 10 g davon mit 180 cbcm Alkohol digerirt, und der Rückstand, aus Carbonaten, anderen Salzen, Farbstoffen u. s. w. bestehend, gewogen und weiter analysirt. Durch das alkoholische Filtrat wird ein Strom Kohlensäure hindurchgeleitet, wodurch das freie Alkali niedergeschlagen wird, der Niederschlag abfiltrirt und mit Normaloxalsäure titrirt. Das jetzt erhaltene alkoholische Filtrat wird auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Wasser erwärmt, bis aller Alkohol verjagt ist, in der wässerigen Lösung durch Titriren mit Normaloxalsäure das an Fettsäuren gebundene Alkali bestimmt, hierauf zur schnelleren Abscheidung der Fettsäuren etwas Schwefelsäure zugesetzt, das Ganze mit 10 g reinem Bienenwachs erwärmt, bis die Fettsäuren sich als reine, obenauf schwimmende Schicht abgesondert haben, nach dem Erkalten die Schichte abgehoben, getrocknet und gewogen, wodurch man nach Abzug des Wachses das Gewicht der Fettsäuren und des Harzes erhält. Zur Bestimmung des Harzes werden 40 g Seife durch Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedene Fettmasse mit Alkohol digerirt und die zurückbleibende Schicht als annähernde Menge des Harzes gewogen. Zur Bestimmung des Glycerins werden 10 g Seife in Alkohol gelöst, mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis keine Fällung mehr entsteht, dann wird filtrirt, Baryumcarbonat zugesetzt und wieder

(1) Chem. News **31**, 277. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 95 aus Chem. Centr. **1875**, 8.

filtrirt. Der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende süfse Rückstand besteht aus Glycerin.

C. Barfoed (1) beschreibt ein ausführliches Verfahren zum Nachweis und Trennung der *fetten Säuren* vom gewöhnlichen *Harze*. Zur qualitativen Untersuchung kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Besteht die Mischung der fetten Säuren und Harze überwiegend aus Palmitin- und Stearinsäure, so kann man folgende Verfahrungsarten benutzen: 1) Man löst die Mischung in 70 procentigem Weingeist in der Wärme auf und läfst erkalten. Dabei scheiden sich die fetten Säuren krystallinisch ab, während das Harz gelöst bleibt. 2) Man behandelt die Mischung mit weingeistiger Natriumcarbonatlösung (7 Vol. 30 proc. Weingeist und 1 Vol. einer Lösung von 1 Th. krystallisirtem Natriumcarbonat in 3 Th. Wasser) in der Wärme bis zur Lösung und kühlt ab. Dadurch setzen sich die Natriumsalze der Fettsäuren als Niederschlag ab, während das harzs. Natron gelöst bleibt. 3) Die in Weingeist gelöste Mischung wird mit einer weingeistigen Chlorcalciumlösung und Ammoniak versetzt. Die Fettsäuren scheiden sich dabei als Calciumsalze aus, der harzs. Kalk bleibt dagegen im Weingeist gelöst. 4) Die gegebene Mischung wird in der nöthigen Menge Natronlauge gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingetrocknet und der Rückstand mit einer Mischung von 1 Vol. Alkohol von 98 Proc. und 5 Vol. Aether behandelt. Dabei wird nur das harzs. Natron gelöst. Ist neben Palmitin- und Stearinsäure eine namhafte Menge Oelsäure vorhanden, so kann die Trennung nur nach der Methode 4) vollständig erreicht werden, indefs hat man darauf zu achten, dafs die natronhaltige Lösung vollständig eingetrocknet wird und dafs die Aethermischung aus absolutem Alkohol und Aether bereitet wird. Zur quantitativen Bestimmung läfst sich gleichfalls die unter 4) angegebene Methode mit Vortheil verwenden. In einem Nachtrag kritisirt Er noch die von Jean (2) angegebene Methode der Seifenuntersuchung

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 20. — (2) Jahresber. f. 1872, 921.

und giebt an, dafs sich dieselbe bei Gegenwart von Oelsäure nicht einmal zur qualitativen Analyse eigne.

G. Merz (1) erkennt die *Aechtheit fetter Oele* daran, dafs Er das zu untersuchende Oel mit einem gleichen Volumen unzweifelhaft ächten Oels der gleichnamigen Sorte mengt, und nun beobachtet, ob sich während des Mischens sogenannte Schlieren bilden. Beide Oele werden vorher durch Hineinstellen in Wasser auf die gleiche Temperatur gebracht.

M. Burstyn (2) hat Seine schon früher (3) angegebene Methode der Bestimmung des *Säuregehalts in fetten Oelen* dahin erweitert, dafs Er die Zunahme des spec. Gew., welche der Alkohol in dem Mafse erleidet, als er Säuren aus dem Oele auflöst, zu einer aräometrischen Bestimmung verwerthet, da die mafsanalytische Bestimmung der vom Alkohol aufgenommenen Säuren durch Titration mit Kalilauge und Curcumalösung als Indicator für den Nichtchemiker mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist.

E. Kopp (4) führt die neuerdings wieder vorgeschlagene Methode, die Reinheit und Tauglichkeit des *Olivenöls* zur Türkischrothfärberei mittelst Umwandlung in festes Elaïdin zu untersuchen, in der Weise aus, dafs Er 10 Vol. des zu untersuchenden Oels und 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure mit einigen Stückchen Kupferdraht in einem Reagensglas zusammenbringt. Sobald die Gasblasen etwas zahlreich durch das oben aufschwimmende Oel durchdringen, mischt man mit einem Glasstabe Säure und Oel recht innig, wartet einige Minuten und mischt nun durch Rühren und Schlagen zum zweiten Male. Man läfst nun die Mischung an einem kühlen Orte stehen, wobei nach einiger Zeit das Oel beginnt zu erstarren und zwar um so schneller, je reiner das Olivenöl war. Bei Mischungen mit anderen Oelen findet die Erstarrung viel später statt, auch ist das gebildete

(1) Dingl. pol. J. **218**, 580 aus Deutsche Industrie-Zeitung 1875, 466. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 314. — (3) Jahresber. f. 1872, 933. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 979; Dingl. pol. J. **217**, 348.

Elaïdin statt weiſs und hart, gewöhnlich weich und mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbt.

J. J. Coleman (1) berichtet über die gebräuchlichen Methoden zur Untersuchung von Petroleum, Paraffinöl und anderen zur Beleuchtung dienenden *Kohlenwasserstoffen*, welche hauptsächlich in einer Bestimmung des spec. Gew., des Siedepunkts, der Entzündungstemperatur und der photometrischen Messung der entwickelten Lichtstärke bestehen.

O. Osse (2) hat Beiträge zur quantitativen Bestimmung *ätherischer Oele* veröffentlicht. Sein Verfahren besteht darin, daſs Er das ätherische Oel in Petroleumäther, dessen Siedepunkt unterhalb 40° liegen muſs, aufnimmt und nun den Petroleumäther in einem trockenen Luftstrom verdunstet. So lange noch viel Petroleumäther vorhanden, ist in Folge der Verdunstungskälte der Verlust an ätherischem Oel sehr gering, ist aber nur noch wenig Petroleumäther vorhanden, so wird durch Verdunstung des ätherischen Oels ein Verlust eintreten, der durch eine passende Correction berechnet werden muſs. In dieser Absicht verdunstet Er die Lösung im Luftstrom, bis sie nur noch schwach nach Petroleumäther riecht, wägt das mit einem zweiten bedeckte Uhrglas, in welchem die Verdunstung vorgenommen wurde, setzt hierauf durch Wegnahme des oberen Uhrglases genau 1 Minute der freien Luft aus, bedeckt und wägt wieder und wiederholt dieses genau 1 Minute dauernde Aussetzen der Luft so lange, bis die Abnahme des Gewichts constant geworden ist. Man erhält auf diese Weise den Verdunstungscoëfficienten, d. h. die in einer Minute sich verflüchtigende Menge des ätherischen Oels. Beträgt dieser Coëfficient mehr als 1 mg, so nimmt Er an, daſs bei jeder nach der ersten Wägung angestellten Verdunstung bis zu dem Moment, wo der Petroleumäther vollständig beseitigt ist, die Gewichtsabnahme also constant wird, auſser dem Petroleumäther auch noch der volle Betrag des Verdunstungscoëfficienten sich verflüchtigt hat. Daher rechnet Er bei der quantitativen

(1) Chem. News 31, 147. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 104.

Bestimmung so viel mal den Verdunstungscoëfficienten, als Verdunstungen gemacht worden sind. Z. B. 0·277 g Terpentinöl wurden in 10 cbcm Petroleumäther gelöst, 1 cbcm davon im Luftstrom verdunstet wogen : 0·046 g; nach erstmaligem 1 Minute dauerndem Verdunsten an freier Luft :

0·026 g Verlust = 0·02;

nach der zweiten Verdunstung :

0·0205 g Verlust = 0·055;

nach der dritten Verdunstung :

0·017 g Verlust = 0·085;

nach der vierten Verdunstung :

0·0135 g Verlust = 0·035.

Da jetzt die Gewichtsabnahme sich constant erweist, so addirt man zu der letzten Wägung 0·0135, 4 × 0·0035 = 0·014 hinzu, wonach sich die Menge des Oels in 1 cbcm = 0·0275, folglich für 10 cbcm = 0·275 berechnet. Zur Bestimmung des ätherischen Oels neben fettem Oel führt Er zunächst die Bestimmung wie angegeben aus, erhitzt aber schliefslich in einem Trockenschrank bei 110°, bis alles ätherische Oel verdunstet ist, was gewöhnlich in einer Stunde gelingt und wägt nun den Rückstand als fettes Oel.

C. Nicol (1) führt die quantitative Bestimmung des *Anthracens* im Steinkohlentheer in der Weise aus, dafs Er zunächst den Theer in einer kleinen Glasretorte der Destillation unterwirft und die in einer U förmigen Vorlage aufgefangenen flüchtigen Producte der Luck'schen (2) Anthrachinonprobe unterwirft.

G. E. Davis und T. H. Davis (3) haben über die Analyse des *Rohanthracens* ausführliche Versuche mitgetheilt. Sie zeigen, wie nur die Luck'sche (4) Anthrachinonmethode zuverlässige Resultate giebt, während alle anderen noch heute angewandten

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 318. — (2) Jahresber. f. 1873, 957 und 1874, 1014. — (3) Chem. News 31, 177, 190, 209; Monit. scientif. [3] 5, 302. — (4) Jahresber. f. 1873, 957

Methoden, wie die Schwefelkohlenstoff- und Alkoholprüfung, durchaus ungenau sind. Sie machen wiederholt darauf aufmerksam, dafs bei der Behandlung mit diesen Lösungsmitteln das Anthracen durchaus nicht rein zurückbleibt; da aber die lösende Wirkung dieser Flüssigkeit auf das Anthracen gleichfalls eine sehr beträchtliche ist (100 Th. CS_2 lösen 1·5 Th. Anthracen), so kann bei einem gewissen Procentgehalt (für CS_2 bei 30 Proc.) des Rohanthracens an reinem Anthracen ein scheinbar richtiges Resultat erhalten werden. Für jeden anderen Procentgehalt sind die erlangten Resultate durchaus verwerflich. Ferner zeigen Sie, welchen Einflufs die Beschaffenheit der Probe bei dieser Art der Prüfung auf das Resultat ausübt. Wird dieselbe vorher durch starkes Pressen von den anhängenden flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit, so werden höhere Resultate erhalten, als wenn diefs nicht der Fall war, indem die Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols für das Anthracen vermehrt. Was die Luck'sche Methode anbelangt, so haben Sie durch eine Reihe von Analysen der verschiedenartigsten Proben mit bekanntem Anthracengehalt nachgewiesen, dafs dieselbe bei genügender Vorsicht in der Ausführung stets richtige Resultate liefert und damit auch bewiesen, dafs alle dem Anthracen beigemengten Körper, wie Naphtalin, Acenaphtalin, Fluoren, Phenanthren, Pyren, Chrysen, Reten, Benzerythren, Chrysacen u. s. w. durch die Behandlung mit Chromsäure in essigs. Lösung oxydirt und in alkalilösliche Producte verwandelt werden.

G. Witz (1) behandelt zur Unterscheidung der *Alizarin- und Purpurinfarben* auf Baumwolle den gefärbten oder bedruckten Stoff ungefähr 5 Minuten lang mit einer warmen Aetznatronlösung von 1·0431 spec. Gew., welche noch auf 1000 Th. 1 Th. Kaliumpermanganat enthält, wäscht mit reinem Wasser und entfernt zuletzt das Manganoxyd mit einer verdünnten Lösung von Natriumdisulfit. Alizarinrosa oder -violett wider-

(1) Dingl. pol. J. 217, 482.

stehen dieser Behandlung, während Purpurinfarben zerstört werden.

E. Jacquemin (1) empfiehlt zur Entdeckung von *Phenol* im Blut, Harn, Milch und thierischen Geweben die von Ihm (2) aufgefundene Reaction, welche auf der leichten Bildung von Erythrophensäure beruht.

S. Reymann (3) bestimmt den *Orcin*gehalt der Färberflechten durch Titration mit Bromwasser, indem Er so lange von dem Brom zusetzt, bis der suspendirte Niederschlag, der vorübergehend weiſs geworden ist, endlich wieder gelblich erscheint und einen Ueberschuſs von Brom durch den Geruch wahrnehmen läſst. Es hat sich dabei nach einer ganz glatt verlaufenden Reaction Tribromorcin gebildet, so daſs sich aus der verbrauchten Menge Brom (der zugesetzte Ueberschuſs läſst sich leicht durch Jodkalium und unterschwefligs. Natron ermitteln) leicht berechnen läſst, wie viel Orcin in der Flüssigkeit enthalten war.

F. Tiemann und W. Haarmann (4) haben eine Methode zur quantitativen Bestimmung des *Vanillins* in der Vanille angegeben. Dieselbe beruht darauf, daſs man einer ätherischen Lösung von Vanillin durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung mit saurem schwefligs. Natron oder Kali alles Vanillin entziehen und die Verbindung des Vanillins mit den sauren schwefligs. Alkalien durch Hinzufügen von Schwefelsäure genau wieder zerstören kann. Die in Freiheit gesetzte schweflige Säure läſst sich durch Erwärmen ohne Verlust an Vanillin fast vollständig austreiben, und beim Schütteln mit Aether geht die gesammte Menge des vorhandenen Vanillins in diesen über und kann durch Abheben und Verdunstenlassen des Aethers in völlig reinem Zustande gewonnen werden.

G. Dragendorff (5) hat die von Würthner (6) und Weyrich (7) bei der Bestimmung des *Caffeïns* erhaltenen Resultate noch einmal ausführlich zusammengestellt.

(1) Am. Chemist 6, 14. — (2) Jahresber. f. 1873, 705. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 790; Dingl. pol. J. 217, 329. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1115. — (5) Am. Chemist 5, 445. — (6) Jahresber. f. 1872, 924. — (7) Jahresber. f. 1873, 964.

A. Commaille (1) bestimmt den *Caffeïngehalt* in folgender Weise. 5 g des fein gepulverten Kaffees werden mit 1 g gebrannter Magnesia innig gemengt und mit dieser Mischung ein beinahe fester Taig angemacht, der 24 Stunden an der Luft stehen gelassen wird, wobei er sich grün färbt. Man trocknet ihn hierauf auf dem Wasserbade, zerreibt die feste Masse und behandelt sie nach Lieventhal (2) mit Chloroform. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende voluminöse, aus Fett, Wachs und Caffeïn bestehende Rückstand wird mit heifsem Wasser ausgezogen, indem zur leichteren Absetzung des Fetts gröblich gestofsenes Glas hinzugesetzt wird. Nach dem Verdampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade bleibt das Caffeïn in weifsem krystallisirtem Zustand zurück und kann ohne Weiteres gewogen werden. Er hat ferner noch die Löslichkeit des Caffeïns in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und folgende Zahlen erhalten :

	100 g der Flüssigkeit lösen bei 15 bis 17° von Caffeïn		100 g der Flüssigkeit lösen bei der Siedehitze von Caffeïn	
	wasserhaltend	wasserfrei	wasserhaltend	wasserfrei
Chloroform	—	12·97	—	19·02
Alkohol 85 grädig	2·51	2·30	—	—
Wasser	1·47	1·35	49·73 *)	45·55 *)
Absoluter Alkohol	—	0·61	—	3·12
Gewöhnlicher Aether	0·21	0·19	—	—
Schwefelkohlenstoff	—	0·0585	—	0·454
Reiner Aether	—	0·0439	—	0·36
Petroleumäther	—	0·025	—	—

*) Das Wasser war nur 65° warm, nicht siedend.

G. C. Wittstein (3) hat eine ausführliche Abhandlung über die Verfälschungen des *Kaffees* und Prüfung darauf veröffentlicht. Zur Unterscheidung des Kaffee's von Cichorie und

(1) Compt. rend. 81, 817; Monit. scientif. [3] 5, 1131. — (2) Jahresber. f. 1872, 924. — (3) Dingl. pol. J. 215, 84; Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 97; Am. Chemist 6, 220.

anderen Surrogaten empfiehlt Er, den verdächtigen Kaffee auf Wasser zu schütten. Ist er rein, so bleibt er stundenlang auf demselben schwimmen, während die Cichorie sofort untersinkt. Das von Horsley vor längerer Zeit empfohlene Verfahren, welches sich darauf gründet, dafs ein verdünnter Kaffeeaufgufs mit Kaliumdichromat versetzt sich dunkel färbt, Cichorie aber nicht, lieferte Ihm keine befriedigende Resultate. Besser noch gelangt man in folgender Weise zum Ziel. Setzt man in einer Proberöhre zu 30 Tropfen des Kaffeedecocts zwei Tropfen conc. Salzsäure, kocht einige Secunden, fügt dann 15 Tropfen einer Lösung von 1 Th. Ferrocyankalium in 8 Th. Wasser hinzu und kocht wieder so lange, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, dann schwarzgrün. Setzt man nun 6 Tropfen Kalilauge hinzu, so wird nach abermaligem Kochen die Flüssigkeit braun, bald aber, indem sich ein schmutziggelber Niederschlag absetzt, klar blafsgelb. Cichoriendecoct derselben Behandlung unterworfen bleibt zuletzt braun und trübe, und das Gleiche ist der Fall, wenn dem Kaffee Cichorie beigemischt ist.

R. M. Cotton (1) bestimmt die Bestandtheile der *Chinarinde* angenähert in folgender Weise. Die gepulverte Rinde wird mit Wasser erschöpft, Salzsäure bis zur sauern Reaction hinzugefügt und dann unter fortwährendem Rühren mit Natronlauge im Ueberschufs versetzt. Der Niederschlag, welcher die Alkaloïde enthält, wird von der Lösung, in der sich die Säuren befinden, durch Filtriren getrennt, und zunächst mit Aether, welcher Chinin und Chinidin aufnimmt, geschüttelt. Der Rückstand, der aus Cinchonin und Cinchonidin besteht, wird mit 90procent. Alkohol behandelt. Derselbe löst das Cinchonidin mit wenig Cinchonin, während das letztere nahezu rein zurückbleibt. Chinin und Chinidin, welche sich in der ätherischen Lösung befinden, werden durch Ueberführung in ihre Oxalate getrennt. Die in der alkalischen Lösung befindlichen Säuren, Chinasäure, Chinovasäure und Chinagerbsäure, werden durch Behandlung

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 586.

mit neutralem essigsaurem Blei, welches, wenn es nicht im Ueberschufs angewandt wird, nur die Chinovasäure fällt, von einander getrennt.

Auch E. L. Cleaver (1) bespricht die verschiedenen Methoden zur Analyse der *Chinarinde* und empfiehlt als beste die von de Vrij (2), welche in Folgendem besteht: 20 g der gepulverten Rinde werden mit 5 g gelöschtem Kalk zu einem Teig angerührt, dann getrocknet und zweimal mit starkem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird hierauf angesäuert, der Weingeist abdestillirt und die Alkaloïde mit Natronlauge gefällt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Gegen diese Methode läfst sich nur einwenden, dafs die angewandte Menge Rinde zu gering ist und dafs beim Auswaschen der gefällten Alkaloïde durch die Löslichkeit derselben ein beträchtlicher Fehler veranlafst wird. Er hat daher diese Methode dahin abgeändert, dafs Er 100 g Rinde anwendet und die Lösung der schwefels. Salze nicht mit Natron fällt, sondern mit reinem Baryumcarbonat zur Trockene verdampft und die freien Alkaloïde mit Alkohol auszieht. Diese alkoholische Lösung wird nun in drei bis vier gleiche Theile getheilt. Der erste zur Trockene verdampft, bei 130° getrocknet und gewogen giebt die Gesammtalkaloïde; der zweite zur Trockene verdampft und mit reinem Aether ausgezogen giebt beim Verdunsten der ätherischen Lösung, Trocknen und Wägen des Rückstandes das Chinin; der dritte Theil wird mit Schwefelsäure titrirt und daraus die Mengenverhältnisse der isomeren Alkaloïde nach folgenden Gleichungen berechnet. Setzt man x gleich dem Betrag an Chinin und Chinidin, so giebt das Gesammtgewicht der Alkaloïde — x den Betrag an Cinchonin und Cinchonidin, dann wird

$$\frac{x\ 98}{648} + (\text{Gesammtalkaloïde} - x)\ \frac{98}{616} =$$

der Menge verbrauchter Schwefelsäure. Das vorher gefundene Chinin von x abgezogen giebt die Menge Chinidin. Wird ferner der in Aether nicht lösliche Theil der Alkaloïde in Schwe-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 861 u. 872. — (2) Jahresber. f. 1864, 72

felsäure gelöst, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Seignettesalz versetzt, so erhält man einen Niederschlag von weins. Cinchonidin, der 80·4 Proc. Cinchonidin enthält.

J. E. de Vrij (1) benutzt das Jodsulfat des Chinoïdins (fälschlich oft als amorphes Chinin bezeichnet) als ausgezeichnetes Reagens zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des *Chinins* in einer Mischung von Chinaalkaloïden. Die Anwendung desselben beruht auf der Bildung der in Alkohol unlöslichen Verbindung des Chinins mit Schwefelsäure und Jod (Herapathits), welche auch bei Zusatz von Jod zu schwefels. Chinin sich bildet. Da aber ein gröfserer Ueberschufs von freiem Jod eine in Alkohol wieder lösliche Verbindung veranlafst, so ist die Anwendung von freiem Jod möglichst zu vermeiden. Bei der Anwendung obiger Chinoïdinverbindung tritt die Bildung des Chininjodsulfats eben so vollständig ein, ohne dafs ein Ueberschufs nachtheilige Wirkung hätte. Zur Darstellung des Reagenses werden 2 Th. schwefels. Chinoïdin in 8 Th. 5 Proc. Schwefelsäure haltendem Wasser gelöst und zu der klaren Lösung eine solche von 1 Th. Jod in 2 Th. Jodkalium hinzugefügt. Es bildet sich dabei ein orange gefärbter flockiger Niederschlag, der sich bald als rothbraune, harzige Masse absetzt und aus der gewünschten Verbindung besteht, die durch Lösen in Alkohol und Wiederverdampfen desselben gereinigt wird. Zum Gebrauch wird 1 Th. derselben in 5 Th. kaltem Alkohol gelöst und vorsichtig zu den in alkoholischer Lösung befindlichen schwefelsauren Salzen der Chinaalkaloïde hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit eine intensiv gelbe Farbe annimmt. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit wird nun im Wasserbad erhitzt, bis sie zu kochen beginnt und nach dem Erkalten die Menge derselben gewogen. Es ist diefs nothwendig, weil das Jodsulfat des Chinins nicht absolut unlöslich ist und daher eine Correction anzubringen ist. 100 Th. 9procent. Alkohol, der bei 24·5° mit Herapathit gesättigt ist, enthalten

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 461.

0·133 g Herapathit. Die Flüssigkeit wird nun filtrirt und der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Herapathit ausgewaschen, getrocknet und unter Berücksichtigung der nöthigen Correctionen gewogen. 1 Th. dieser Verbindung entspricht dann 0·5509 Th. wasserfreiem Chinin oder 0·7345 Th. reinem Chinindisulfat.

O. Hesse (1) gründet auf das verschiedene Verhalten des jodwasserstoffs. Conchinins zu Wasser und Ammoniak gegenüber dem jodwasserstoffs. Chinin, Cinchonidin und Cinchonin eine Methode, um die Reinheit eines *Conchininsulfats* zu erkennen. Man nimmt 0·5 g von dem fraglichen Sulfat, erwärmt es mit 10 cbcm Wasser bis auf 60°, fügt dann 0·5 g Jodkalium hinzu, rührt einige Male um, läfst erkalten und filtrirt nach etwa 1 Stunde vom Niederschlag ab. War das Präparat rein, so bleibt auf Zusatz von Ammoniak das Filtrat vollkommen klar. Die meisten Chinidinsorten des Handels auf diese Weise geprüft geben eine mehr oder weniger starke, aus Chinin, Cinchonin oder Cinchonidin bestehende Fällung. Eine andere weniger genaue Prüfung ist folgende: Man nimmt 0·5 g des Salzes, löst es bei 60° in 40 cbcm Wasser und mischt dazu 3 g krystallisirtes Seignettesalz. Bei wenig oder keinem Chinin oder Cinchonidinsalz bleibt die Lösung klar, im anderen Fall, wenn die Beimengung über 6 Proc. beträgt, entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt ab, erwärmt das Filtrat und versetzt mit 0·5 g Jodkalium. Hierdurch entsteht ein Niederschlag, wenn überhaupt Conchinin vorhanden war. Nach Ablauf einer Stunde wird filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Ein entstehender Niederschlag erweist die Gegenwart von Cinchonin, vorausgesetzt, dafs es mehr als 2 Proc. beträgt. Bisweilen beobachtet man, dafs dem für Conchininsulfat gehaltenen „Chinidinsulfat" Kalk und Natronsalze beigemengt sind. Diese Beimengungen lassen sich leicht erkennen, wenn man 0·5 g des Salzes mit

(1) Ann. Chem. 176, 322; N. Rep. Pharm. 24, 344; Am. Chemist 6, 219.

7 cbcm Chloroform oder mit einer Mischung von Chloroform und Alkohohl schüttelt, wobei diese Bestandtheile ungelöst zurückbleiben. Derselbe (1) hat auch zur Prüfung des *Chinidinsulfats*, worunter man in herkömmlicher Weise ein chininhaltiges Cinchonidinsulfat versteht, einige Vorschriften angegeben. Auf anorganische Salze prüft man, wie oben gezeigt, mit einer Mischung von 2 Th. Chloroform und 1 Th. 97procent. Alkohol, von welcher Mischung 7 cbcm mit 1 g des Salzes zusammengebracht eine klare Lösung geben müssen. Auf Conchinin und Cinchonin wird in der oben angegebenen Weise mit Seignettesalz geprüft. Die von dem entstandenen Niederschlag nach 1 Stunde Stehen abfiltrirte Flüssigkeit darf auf Zusatz von Ammoniak nicht getrübt werden. Entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe aus Conchinin und Cinchonin bestehen. Man versetzt zur Unterscheidung dieser beiden das ursprüngliche Filtrat mit Jodkalium, filtrirt im Fall eines Niederschlags, der die Gegenwart von Conchinin erweist, ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniak; bleibt es klar, so ist die Abwesenheit von Cinchonin erwiesen.

A. Husemann (2) sieht sich in Folge eines abfälligen Urtheils von Friedr. Mohr, über die von Ihm (3) angegebene *Morphiumprobe* veranlafst, darauf aufmerksam zu machen, dafs dieselbe nur unter den von Ihm angegebenen Bedingungen (10- bis 12stündiges Stehenlassen mit der concentrirten Schwefelsäure, oder $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 100° oder einige Augenblicke auf 150°) zutrifft, indem nicht das Morphin selbst, sondern ein durch Einwirkung der Schwefelsäure entstehendes Umwandlungsproduct auf Zusatz von Salpetersäure, chroms. Kali, Eisenchlorid und anderen Oxydationsmitteln jene charakteristische violette, bald in Blutroth übergehende Färbung erzeugt.

F. Selmi (4) bespricht die Schwierigkeit, *Morphin* nachzuweisen, die nicht sowohl darin besteht, dafs geringe Verun-

(1) Ann. Chem. 176, 325; N. Rep. Pharm. 24, 346; Am. Chemist 6, 322. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 231. — (3) Jahresber. f. 1863, 705. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 396.

reinigungen die eigenthümlichen Reactionen verdecken können, sondern in der von Ihm (1) entdeckten Thatsache, dafs Gehirn und Leber des Menschen ein Alkaloïd enthalten, das sich dem Morphin ganz ähnlich verhält. Zur Nachweisung des Morphins empfiehlt Er daher folgende Reactionen : Mit jodhaltigem Jodwasserstoff giebt Morphin nur allmälig mikroskopische Krystalle, die sich längere Zeit erhalten, während das neue Alkaloïd sogleich Krystalle bildet, die sehr rasch wieder verschwinden. Ein anderes Reagens ist eine kalt bereitete Lösung von Mennige in Eisessig. Wird ein Tropfen einer essigs. Morphinlösung mit einem Tropfen einer solchen Lösung verdampft, so bleibt ein gelber Rückstand, der durch Orange in Violett übergeht und zuletzt mifsfarbig wird. Mit dem neuen Alkaloïd, sowie mit anderen Opiumalkaloïden erhält man nur einen gelblichen Rückstand.

K. Calmberg (2) hat im Widerspruch mit der Pharmacopöe gefunden, dafs zerriebenes *Codeïn* mit conc. Schwefelsäure eine hellrosarothe Farbe annimmt, welche auf Zusatz eines Stückchens Eisenchlorid nur sehr langsam ins Bläuliche oder Violette übergeht. Nimmt man gelöstes Eisenchlorid, so entsteht eine schmutzige Färbung, die erst nach mehreren Stunden violett erscheint. In beiden Fällen setzt sich jedoch nach längerem Stehen ein bläulicher Niederschlag ab, während die überstehende Säure im durchfallenden Licht violett bleibt. Uebergiefst man Codeïn in einem Stücke mit der Säure, so findet erst in $^1/_2$ Tag die Lösung statt, welche schwach braun erscheint. Eine farblose Lösung läfst sich nicht darstellen. Die mit zerriebenem Codeïn erhaltene hellrosarothe Lösung nimmt nach einigen Tagen gleichfalls eine violette Farbe an. Am schnellsten erfolgt die oben erwähnte Reaction, wenn man das in Schwefelsäure gelöste Codeïn etwas erhitzt und dann mittelst eines Glasstabs einen Tropfen Eisenchlorid zusetzt. Es entsteht sofort nach

(1) Jahresber. f. 1874, 1020 und f. 1878, 898. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 25.

heftigem kurzem Aufschäumen eine intensiv ultramarinblaue Färbung.

Nach F. A. Flückiger (1) ist in Wasser gelöstes Quecksilberoxydulnitrat ein empfindliches Reagens auf *Brucin*. Die Concentration der Quecksilberlösung kommt hierbei nicht viel in Betracht, nur muſs sie so beschaffen sein, daſs sie in der Kälte mit Brucin in fester oder aufgelöster Form zusammengebracht keine Röthung hervorbringt, wie dieſs freie Salpetersäure thut. Verwendet man z. B. eine Zehntelnormallösung von Brucin, so darf bei Vermischung gleicher Volumina keine Färbung hervorgerufen werden. Setzt man aber das Gemisch der Wärme eines mäſsig warmen Wasserbades aus, so tritt eine schöne Carminfärbung ein, die sehr beständig ist und auch beim Eindampfen zur Trockene nicht verschwindet. Strychnin, die Alkaloïde des Opiums und der Chinarinde, Veratrin, Coffeïn, Piperin werden durch die Quecksilberlösung nicht gefärbt. Einigermaſsen ähnlich verhalten sich Eiweiſs und Phenol, welche aber durch den Gang einer auf Brucin gerichteten Untersuchung vorher beseitigt werden; auch geht die durch Phenol hervorgebrachte Färbung bald in Braun über. Zur Trennung des *Brucins von Strychnin* kann man das verschiedene Verhalten der Acetate dieser Basen benutzen. Wird eine Auflösung von essigs. Strychnin zur Trockene eingedampft, so bleibt fast reines Strychnin zurück, während eine essigs. Brucinlösung fast gar nicht zersetzt wird und beinahe vollständig in Lösung geht. Eine quantitative Trennung der beiden Alkaloïde gelingt zwar nicht, doch erhält man eine Lösung von viel Brucin und wenig Strychnin, welch letzteres durch Kaliumkobaltcyanid, das mit Strychnin die schwer lösliche Verbindung $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_3H_3 . Co(CN)_6 + 4 H_2O$) liefert, gefällt werden kann.

F. Selmi (2) empfiehlt als Reagentien auf *Alkaloïde* Jod in Jodwasserstoff, Goldbromid, Natriumgoldhyposulfit, Kalium-

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 404. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1198 (Corresp.).

goldjodid, Kaliumplatinjodid, Bleitetrachlorid (mit Chlornatrium, Chlorblei und Chlor gesättigtes Wasser) und Manganhyperoxydhydrat in conc. Schwefelsäure. Er benutzt diese Reagentien in systematischer Reihenfolge zur Erkennung von Nicotin und Coniin, einiger Opiumalkaloïde, von Methylamin, Trimethylamin und Propylamin, von Solanin, Solanidin, Brucin u. s. w.

E. Maumené (1) schlägt vor, bei der *saccharimetrischen Zuckerprobe* die Zahl 16·15 g, welche sich als Mittel aus den Arbeiten von De Luynes und Girard (2) (16·19 g) und der Bestimmung von Broch (3) (16·10 g) für die Linie D ergiebt, anzunehmen.

C. Nicol (4) hat durch vergleichende Versuche festzustellen versucht, auf welche Weise die Invertirung des *Rohrzuckers* behufs seiner Bestimmung mit Fehling'scher Lösung am besten gelingt. Seine Resultate sind folgende: In zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt ist die Invertiruug mit oder ohne Säurezusatz eine vollständige, in offenen Gefäfsen ist ein Säurezusatz nothwendig; ein halbstündiges Erhitzen im Wasserbade auf 100° die geeignetste Zeitdauer. Ein Unterschied in der Wirkung zwischen Schwefelsäure und Salzsäure konnte nicht constatirt werden.

P. Champion und H. Pellet (5) haben über die Zersetzung der Fehling'schen (6) Lösung und über die Bestimmung der *Glucose bei Gegenwart von Rohrzucker* Versuche mitgetheilt. Sie finden wie Boivin und Loiseau (7), dafs die mit reinem Wasser verdünnte alkalische Kupferlösung sich zersetzt unter Abscheidung von Kupferoxyd, und zwar um so leichter, je verdünnter dieselbe ist, dafs aber auch bei Gegenwart von Salzen, besonders Kalksalzen, eine solche Zersetzung eintritt. Die Flüssigkeit bleibt zwar in letzterem Falle blau gefärbt, aber sie verdankt ihre Farbe zum Theil einem suspendir-

(1) Compt. rend. 80, 1455. — (2) Compt. rend. 80, 1354. — (3) Ebendaselbst. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 179; Am. Chemist 6. 217. — (5) Compt. rend. 80, 181; Bull. soc. chim. [2] 24, 444; Monit. scientif. [3] 5, 263. — (6) Jahresber. f. 1849, 603. — (7) Jahresber. f. 1874, 1039.

ten Niederschlag; denn wenn man die Menge des Kalksalzes vermehrt und nach dem Kochen die Lösung filtrirt, so ist die letztere farblos und enthält kein Kupfer mehr. Es rührt diese Abscheidung nach Ihnen entweder von der Bildung eines Ditartrats von Kupfer und Calcium, oder von der Abscheidung von Kupferoxydhydrat her, welches durch die Gegenwart des Calciumtartrats seine blaue Farbe behält. Auf Zusatz von Chlornatrium oder Chlorkalium in passender Menge nimmt die Fehling'sche Lösung eine grüne Farbe an, indem sich Kupferchlorid bildet. Der Zusatz von Natronlauge vermehrt die Stabilität des Tartrats und vermindert damit die Entfärbung der Flüssigkeit. Andere Salze, wie Sulfate, Nitrate, Chlorate, Phosphate u. s. w. sind ohne Einfluſs auf die Zersetzung der Lösung. Dieselbe findet statt wie mit reinem destillirtem Wasser. Sie finden ferner, daſs beim Kochen mit reiner Natronlauge der Rohrzucker verändert wird, aber ohne Bildung von Glucose oder eines anderen Kupferlösung reducirenden Körpers. Trotzdem können Sie die schon von Feltz (1) gemachte Beobachtung bestätigen, daſs reiner Rohrzucker die Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt. Sie benutzen daher zur Bestimmung des Traubenzuckers neben Rohrzucker die von Possoz (2) modificirte Kupferlösung, welche von den angeführten Nachtheilen frei ist, und bedienen sich bei der Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls der volumetrischen Methode von Weil (3), indem Sie das abfiltrirte und ausgewaschene Kupferoxydul durch Salzsäure und Kaliumchlorat in Kupferchlorid überführen und dasselbe mit Zinnchlorürlösung titriren.

G. Missaghi (4) hat die Mittheilungen von Lagrange (5) und Boivin und Loiseau (6) über die Zersetzbarkeit der *Fehling'schen Kupferlösung* in so weit ergänzt, als Er zeigt, daſs der Erstere zwar mit Recht dem Verhältniſs zwischen freiem Alkali und Kupfertartrat groſse Wichtigkeit beilege, daſs

(1) Jahresber. f. 1872, 788. — (2) Jahresber. f. 1872, 981. — (3) Jahresber. f. 1871, 934. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 414. — (5) Jahresber. f. 1874, 1080. — (6) Ebendas.

aber seine Bereitungsweise der Lösung umständlich und zeitraubend sei, ohne die Haltbarkeit derselben wesentlich zu erhöhen. Nach welcher Vorschrift auch das Reagens bereitet sein möge, lasse es sich nur in zugeschmolzenen Gefäfsen und vor Licht geschützt längere Zeit unverändert aufbewahren. Was die Beobachtungen der beiden Letzteren anbelangt, dafs die alkalische Kupferlösung beim Kochen mit reinem Wasser unter Abscheidung von Kupferoxyd sich zersetze, bei Anwendung von salzhaltigem Wasser aber nicht, hält Er es für rationeller, dem Reagens einige Tropfen Seignettesalz- oder Weinsäurelösung hinzuzufügen, um die Zersetzung derselben zu verhindern.

G. C. Stewart (1) veröffentlicht einige Notizen über die *Rohzuckeranalyse*, welche die bekannten Bestimmungsmethoden des Zuckers mittelst der Fehling'schen Lösung und Polarisation, sowie die Bestimmung der übrigen Bestandtheile, Sand, Eisenoxyd, organische Stoffe, umfassen, aber nichts Neues enthalten, worauf auch eine Bemerkung in den „Chemical News" (2) hinweist.

H. C. Humphrey (3) bespricht die Methoden der Werthbestimmung des *Rohzuckers* ausführlich, und empfiehlt namentlich die Scheibler'sche Methode (4) als die sicherste.

E. Brücke (5) hat eine neue Art, die Böttger'sche (6) *Zuckerprobe* anzustellen, veröffentlicht, welche namentlich den Uebelstand vermeidet, dafs die eintretende Schwärzung nicht nur von reducirtem Wismuthmetall, sondern auch von Schwefelwismuth herrühren kann. Er bedient sich dazu des Jodwismuthkaliums, welches Eiweifs und dessen Abkömmlinge fällt, und dadurch Verbindungen, welche leicht zur Bildung von Schwefelwismuth Veranlassung geben können, entfernt. Man bereitet das Reagens durch Auflösen von basisch salpeters. Wismuthoxyd in heifser Jodkaliumlösung unter Zusatz von Salzsäure. Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit mit Salzsäure an,

(1) Chem. News 31, 212, 228. — (2) Chem. News 32, 145. — (3) Am. Chemist 6, 203. — (4) Jahresber. f. 1873, 1030. — (5) Wien. Acad. Ber. 1875, 72, Juniheft. — (6) Jahresber. f. 1857, 609.

fällt mit dem Reagens aus und filtrirt. Das Filtrat darf weder durch einen Tropfen verdünnter Salzsäure, noch durch einen Tropfen des Reagenses getrübt werden. Ist diefs nicht der Fall, so übersättigt man mit einer conc. Alkalilösung, wobei sich ein weifser flockiger Niederschlag ausscheidet, kocht und beobachtet, ob Schwärzung durch reducirtes Wismuth eintritt. Es ist dabei zweierlei zu beobachten: 1) dafs die Reduction des Wismuths nicht so leicht eintrete, 2) dafs der entstandene weifse Niederschlag nicht zu reichlich sei, so dafs er kleine Mengen von reducirtem Metall verdecken könne. Die Gegenwart von Eiweifs, Eiter und selbst von Schwefelalkalien beirrt bei diesem Verfahren die Böttger'sche Probe nicht, da dieselben schon in der sauren Lösung ausgefällt werden und nicht mehr im Filtrat enthalten sind.

G. Chancel (1) hält eine von A. Béchamp (2) im *Wein* aufgefundene, rechtsdrehende und die alkalische Kupferlösung reducirende Substanz für identisch mit einem schon von Pasteur (3) aufgefundenen und als eine Art Gummi bezeichneten Körper. Namentlich glaubt Er gegen die Ansicht, denselben als eine Art Dextrin zu betrachten, Einsprache erheben zu müssen, da er der Reaction von Roussin (4) gegenüber sich durchaus nicht wie Dextrin verhält. Die Ansicht von Béchamp, dafs die Gegenwart dieser optisch-activen und reducirenden Substanzen die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden der *Glucose* unbrauchbar mache, kann Er nicht theilen, indem der Gehalt dieser Substanzen sehr gering und auch das Drehungsvermögen nur $^1/_7$ von dem der Glucose betrage. A. Béchamp (5) bestreitet in einer Erwiederung die Priorität von Pasteur in Beziehung auf den oben erwähnten Körper, den Er mit A bezeichnet, und hält Seine frühere Ansicht aufrecht, dafs weder das Saccharimeter, noch die alkalische Kupferlösung Mittel zur

(1) Compt. rend. **71**, 46. — (2) Compt. rend. **69**, 967. — (3) Compt. rend. **54**, 1148 u. Etudes sur le vin 1866, p. 218. — (4) Jahresber. f. 1869, 951. — (5) Compt. rend. **71**, 242.

sicheren Bestimmung der Glucose abgeben, sondern dafs allein Gährungsversuche gegen Irrthümer zu schützen vermögen.

C. Neubauer (1) benutzt zur Erkennung mit *Traubenzucker gallisirter Weine* die Thatsache, dafs die meisten käuflichen Traubenzucker eine der Gährung widerstehende rechtsdrehende Substanz enthalten, dafs demnach alle mit Traubenzucker versetzte Weine im Polarisationsapparat eine starke Rechtsdrehung zeigen, während die Naturweine nur eine sehr schwache Rechtsdrehung, oder, wie es bei den zuckerreicheren Weinen guter Jahrgänge der Fall ist, eine starke Linksdrehung zeigen. V. Wartha (2) bemerkt dazu, dafs Er schon früher (3) das optische Verhalten des vergohrenen Weins zur Erkennung eines Traubenzuckerzusatzes angewandt habe, dafs jedoch, wenn reiner Rohrzucker zum Gallisiren verwendet wird, die optischen Eigenschaften die gleichen sein werden, wie bei Naturweinen.

K. Calmberg (4) hat beobachtet, dafs im Widerspruch mit den Angaben der Pharmacopöe mehrere Muster unzweifelhaft ächter *Marantastärke* beim Schütteln mit 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser zur Gallerte wurden. In Folge dessen hat auch Ed. Schaer (5) weitere Versuche angestellt, welche ergeben, dafs von 7 Arrowrootproben, welche als von Maranta stammend erkannt wurden, drei sich mit Calmberg's Angaben übereinstimmend verhielten, während vier in der Salzsäurereaction durchaus conform mit der Charakteristik der Pharmacopöe blieben. Eine befriedigende Erklärung dieses abweichenden Verhaltens ist bis jetzt vergebens gesucht worden; es bleibt daher nur die Vermuthung übrig, dafs gewisse klimatische Einflüsse oder Unterschiede in der Bereitungsweise kleine Verschiedenheiten in der Structur oder Beschaffenheit der Stärkekörner bedingen.

Muntz und Ramspacher (6) haben Ihre (7) Bestim-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1285. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1516. — (3) Jahresber. f. 1873, 968. — (4) Arch. Pharm. [3] 6, 352. — (5) Arch. Pharm. [3] 7, 97; Zeitschr. anal. Chem. 1875, 401. — (6) Ann. chim. phys. [5] 6, 86. — (7) Jahresber. f. 1874, 1086.

mungsmethode des *Tannins* jetzt in ausführlicherer Form mitgetheilt.

W. Thomson (1) beschreibt einen einfachen Apparat zur Bestimmung der *Gerbsäure* nach dieser Methode.

E. Grassi (2) schlägt zur Bestimmung des *Gerbstoffs* vor, die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit durch Aetzbaryt zu fällen und den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Salmiak oder Ammoniumnitrat zu erwärmen, wobei nur Baryumtannat ungelöst beibt. Das letztere wird in Schwefelsäure gelöst und der Gerbstoff durch Chamäleon titrirt, deren Wirkungswerth empirisch auf käufliches Tannin gestellt ist. Er verbindet diese Bestimmung mit Seiner früheren (3) Methode zur Bestimmung des Weinfarbstoffs, nur bringt Er für je 1 Gewth. Permanganat statt der früheren 1·5 nur noch 1·1 Gewth. Farbstoff in Rechnung. Nach einer Bemerkung von H. Schiff stimmen die berechneten Resultate auch jetzt noch nicht mit der angegebenen Titerstellung des Permanganats überein.

S. J. Simpkin (4) bestimmt die *Gerbsäure* in gerbstoffhaltigen Materialien in der Weise, dafs Er 5 g der Substanz mit Wasser auszieht und auf 1 l verdünnt, hierauf 10 cbcm mit Chamäleonlösung titrirt, dann in 100 cbcm der Lösung die Gerbsäure durch eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat fällt und nun aufs neue 10 cbcm mit Chamäleon titrirt. Die Differenz der beiden Bestimmungen giebt die Quantität Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der Gerbsäure verwendet wurde.

A. Carpenè (5) wendet zur Bestimmung der *Gerbsäure im Wein u. s. w.* eine Lösung von essigs. Zink in überschüssigem Ammoniak an. Es bildet sich Zinktannat, das in Wasser, Ammon und einem Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Mit den übrigen Bestandtheilen des Weins, wie Alkohol, Aepfelsäure, Weinsäure und deren Salzen, Glycerin, Gelatine, Albumin und

(1) Chem. News **32**, 310. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 257 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1874, 1046. — (4) Chem. News **32**, 11. — (5) Dingl. pol. J. **216**, 452; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 822; Gazz. chim. ital. 1875, 129.

organischen Eisensalzen giebt das Reagens keinen Niederschlag; dagegen giebt es mit Gallussäure, Bernsteinsäure, Glucose und Thonerdesalzen Niederschläge, die aber im Ueberschuſs des Reagenses, sowie in Ammon löslich sind. Mit dem Weinfarbstoff giebt es zwar einen violetten Niederschlag, doch bildet sich derselbe nicht so rasch und kann beim Auswaschen mit siedendem Wasser in Lösung gebracht werden, der Niederschlag von Zinktannat wird hierauf in Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleonlösung titrirt.

Nach Mellias (1) bringt man zur Erkennung *gefärbter Rothweine* in eine Proberöhre 5 bis 6 cbcm des zu prüfenden Weins, setzt demselben $^3/_4$ dieses Volumens Aether zu und schüttelt tüchtig durch. Erscheint nach dem Absetzen der Aether gelb gefärbt und nimmt er auf Zusatz von Ammoniak eine hochrothe Farbe an, so ist dem Wein *Campecheholz* zugesetzt. Erscheint der Aether röthlich bis violett und behält er diese Farbe selbst auf Zusatz von Ammoniak, so enthält der Wein *Orcëin*. Verliert der rothgefärbte Aether, wenn er mit Ammoniak vermischt wird, seine rothe Farbe, ohne ins Violette überzugehen, so ist nur der natürliche Weinfarbstoff *Oenolin* vorhanden. Verliert der rothgefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe, ohne daſs letzteres sich färbt, so ist der Wein mit Fuchsin gefärbt. Ist endlich der Aether farblos, nimmt er aber auf Zusatz von Ammoniak eine braunrothe Farbe an, so enthält er *Cochenille*.

R. Stierlein (2) hat die Einwirkung verschiedener Reagentien auf ächten *Weinfarbstoff* und auf Farbstoffe, die gewöhnlich zum Färben des Weins benutzt werden, näher untersucht und die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

J. M. Merrick (3) bemerkt nachträglich zu Seiner (4) *Cochenilleprüfung*, daſs wenn man eine Lösung von schwarzer Cochenille und eine solche von Silbercochenille durch eine Cha-

(1) Dingl. pol. J. 215, 383. — (2) J. pr. Chem. [2] 11, 471; Dingl. pol. J. 217, 414; Am. Chemist 6, 214. — (3) Am. Chemist 6, 201. — (4) Jahresber. f. 1872, 982.

mäleonlösung auf ein gleiches gelbliches Aussehen gebracht hat, die Lösung der Silbercochenille beim Stehen über Nacht unverändert bleibt, während die andere eine stark rothe Färbung wieder annimmt.

G. C. Wittstein (1) führt die Untersuchung des *Biers* auf fremde Zusätze in der Weise aus, dafs Er den alkoholischen Auszug des bis zur Syrupsdicke verdampften Bieres nach dem Verjagen des Alkohols successive mit Benzin, Amylalkohol und Aether behandelt. Das Benzin nimmt beim Schütteln Brucin, Strychnin und Colocynthin auf, welche beim Verdunsten zurückbleiben und durch die bekannten Reactionen mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure leicht unterschieden werden können. In der amylalkoholischen Lösung befindet sich Pikrotoxin und Aloë, von denen sich das erstere beim Verdunsten auf einer Glasplatte krystallinisch ausscheidet. Die von Benzin und Amylalkohol befreite Lösung wird nun mit wasserfreiem Aether ausgeschüttelt. Dieser nimmt das noch vorhandene Hopfenbitter und Absinthiïn auf; in dem Verdampfungsrückstand läfst sich das letztere leicht an dem Wermutharoma sowie an der auf Zusatz von conc. Schwefelsäure entstehenden rothgelben, schnell in Indigoblau übergehenden Lösung erkennen. Der zuletzt mit Aether behandelte Syrup ist, wenn er noch entschieden bitter schmeckt, auf Gentipikrin, Menyanthin und Quassiïn zu prüfen. Man löst zu diesem Ende in Wasser, filtrirt nöthigenfalls und versetzt einen Theil der Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung. Bleibt beim Erhitzen alles klar, so ist Quassiïn zugegen, entsteht ein Silberspiegel, so sind die beiden ersteren vorhanden. Einen andern Theil der Lösung trocknet man in einer Porcellanschale ein und versetzt mit conc. Schwefelsäure; entsteht anfangs keine, beim Erwärmen aber eine carminrothe Färbung, so ist Gentipikrin, entsteht hingegen gleich eine gelbbraune, nach und nach violett werdende Farbe, so ist Menyanthin zugegen. Aufser-

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 25; Russ. Zeitschr. Pharm. 1875, 199; Pharm. J. Trans. [3] 5, 1027.

dem hat man noch auf die Gegenwart von Pikrinsäure Rücksicht zu nehmen. Man erkennt dieselbe leicht durch Hineinlegen eines weifsen Wollenläppchens in den ursprünglichen alkoholischen Extract.

A. Vogel (1) zeigt, dafs die gewöhnliche Methode, *geschwefelten Hopfen* zu erkennen, indem man ihn mit Zink und Salzsäure oder nach Griefsmayer (2) mit Natriumamalgam behandelt und den gebildeten Schwefelwasserstoff nachweist, dadurch fehlerhaft wird, dafs eine grofse Zahl getrockneter Pflanzentheile, wie Malvenblätter, Lindenblätter, sowie mehrere Lupulinsorten bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickeln. Bei der Anwendung von Natriumamalgam ist diefs in geringerem Grade der Fall, so dafs das letztere den Vorzug verdient.

J. C. Thresh (3) verfährt bei der Bestimmung von *Alaun im Brod* in der Weise, dafs Er eine gewogene Menge in einer Platinschale einäschert, die Asche mit conc. Salzsäure auszieht, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag in caustischem Kali löst, einige Tropfen Phosphorsäure, dann Essigsäure im Ueberschufs hinzufügt und den wieder gebildeten Niederschlag von phosphors. Thonerde nach dem Auswaschen und Glühen wägt.

Die „Chemical News" enthalten einen ausführlichen Bericht über die Sitzungen der „Society of public analysts". Von bedeutenderen Mittheilungen sind zu erwähnen : J. A. Wanklyn (4) über den Nachweis von *Alaun im Brod*; D. Redwood (5) über die *Analyse der Milch*, Th. Stevenson (6) über die Zersetzung der *Milch* mit specieller Berücksichtigung der Analyse derselben, wenn sie sich im Zustande der Zersetzung befindet. J. C. Brown (7) über das äufserste Minimum der festen Bestandtheile in der *Milch*. An jeden dieser Vorträge knüpft sich

(1) Dingl. pol. J. **215**, 288; N. Rep. Pharm. **24**, 41. — (2) Jahresber. f. 1878, 977. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 885. — (4) Chem. News **31**, 66. — (5) Chem. News **31**, 73. — (6) Chem. News **31**, 106. — (7) Chem. News **31**, 266.

meistens eine lange Discussion, die jedoch ebensowenig wie die Vorträge selbst einen gedrängten Auszug gestatten, um so weniger, da in ihnen keine neuen Gesichtspunkte enthalten sind. Namentlich ist es der letzte, welcher eine lange Debatte hervorrufft. Brown hatte als äufserstes Minimum des gesammten festen Rückstandes einer unverfälschten Milch 11 Proc. und nach Abzug des Fettes 8·85 bis 8·94 in einer weiteren Mittheilung (1) sogar 8·46 Proc. angegeben und darauf eine Tabelle zur Berechnung des wahrscheinlichen Wasserzusatzes gegründet (2). Dagegen wendete sich J. A. Wanklyn (3), welcher betont, dafs so vereinzelte Fälle, auf welche Brown seine Annahme gründet, unmöglich mafsgebend seien und dafs daher die bis dahin üblichen 9 Proc. fester Bestandtheile ohne Fett auch künftighin bei Milchanalysen zu Grunde gelegt werden können (4).

A. H. Allen (5) kritisirt einen früheren Aufsatz von Völcker über *Milchanalyse* und weist verschiedene unrichtige Angaben, z. B. dafs eine mit Wasser versetzte Milch immer ein geringeres spec. Gew. als 1·025 besitze, dafs eine solche Milch nur 5 bis 6 Proc. Rahm aufweise u. s. f. in demselben nach. In gleicher Weise sprechen sich auch Th. Stevenson und J. A. Wanklyn (6) gegen die von Völcker befolgte Methode der Milchanalyse aus.

E. L. Cleaver (7) hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des *Fetts in der Milch* vergleichend geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. 1) Kalter Aether löst nicht den gesammten Betrag an Fett aus dem trockenen Milchrückstand auf; 2) kochender Aether löst gleichfalls nicht das ganze Fett auf, wenn der Milchrückstand in zusammenhängender Masse mit demselben behandelt wird; 3) der Rückstand *mufs fein* gepulvert sein und mindestens 3 bis 4 mal mit kochen-

(1) Chem. News **32**, 28. — (2) Vgl. eine Bemerk. eines A. S., Chem. News **31**, 280. — (3) Chem. News **31**, 279 u. **32**, 38. — (4) C. H. Piesse, Chem. News **32**, 49; E. Moore, Chem. News **32**, 50 u. 80. — (5) Chem. News **32**, 38. — (6) Chem. News **32**, 49. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 703 u. 718.

dem Aether behandelt werden; 4) während des Verdampfens des Aethers muſs ein Aufkochen desselben möglichst vermieden werden.

A. Hilger (1) empfiehlt zur Prüfung der *Milch* den Lactodensimeter von Quévennes, sowie den Cremometer von Chevallier als höhst brauchbare Instrumente, die mit groſser Correctheit angefertigt von Apotheker Müller in Bern bezogen werden.

W. W. Stoddard (2) empfiehlt zur *Milchuntersuchung* einen von Horsley erfundenen Lactometer, welcher namentlich eine genauere Fettbestimmung ermöglicht.

A. Klinger (3) bedient sich bei der *Milchprüfung* des von Quévennes vorgeschlagenen, auf Bestimmung des spec. Gew. der ganzen als abgerahmten Milch beruhenden Verfahrens, wie dieſs E. Müller (4) in Bern den schweizerischen Behörden empfohlen hat. Zugleich führt Er auch noch eine Fettbestimmung nach der von A. Vogel (5) empfohlenen optischen Milchprobe aus. Die Resultate fallen zwar etwas höher aus als die durch Gewichtsanalyse ermittelten, brauchen aber bedeutend geringeren Zeitaufwand und geben Anhaltspunkte, welche eine Verfälschung der Milch mit Sicherheit erkennen lassen.

J. W. Gatehouse (6) gründet auf die Unlöslichkeit des stearins. Kalis in alkalischen Lösungen eine Methode, um eine Verfälschung der *Butter* mit anderen Fetten zu erkennen. Die Butter wird zunächst mit Wasser ausgekocht und mit ihrem halben Gewicht festen Kalihydrats bei hoher Temperatur verseift. Ist die Butter rein, so ist die Masse schwach gelb gefärbt, ist sie dagegen verfälscht, so ist die Masse meistens schwarz. Es ist nothwendig, daſs bei der Verseifung die Temperatur einige Minuten über 200° C. erhalten wird, weil sonst das gebildete stearins. Salz nicht unlöslich in der alkalischen Lösung ist. Man kocht nun die verseifte Masse successive mit Wasser aus, bis

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 511. — (2) Am. Chemist [illegible], 24. — (3) Dingl. pol. J. 217, 342. — (4) E. Mulder, Anleitung zur Prüfung der Kuhmilch 3. Auflage. Bern 1871. — (5) Jahresber. f. 1868, 714. — (6) Chem. News 32, 297.

die Gesammtmenge desselben 200 cbcm beträgt. Ein Theil dieser Lösung wird in ein Proberöhrchen gegossen und das Aussehen derselben beobachtet. Zeigt sich nur eine schwache Opalescenz, so ist die Butter rein, im entgegengesetzten Fall dagegen unrein, und zwar ist der Grad der Trübung abhängig von der Gröfse der Verfälschung.

A. H. Allen (1) theilt eine ausführliche Methode zur Prüfung der *Butter* mit. Der Wassergehalt derselben läfst sich nach Ihm nur durch Trocknen einer abgewogenen Menge bei 110° bis 120° genau ermitteln. Der Fettgehalt wird am besten durch Ausziehen der getrockneten Butter mit Petroleum bestimmt. Dabei bleiben Caseïn und Salze, sowie stärkemehlhaltende Zusätze, wie Kartoffeln, Mehl u. s. w. zurück, welche leicht einzeln untersucht werden können. Eine gute unverfälschte Butter enthält im Mittel 85 Proc. Fett. Sinkt der Fettgehalt unter 80 Proc., so kann die Butter als verfälscht betrachtet werden.

J. A. Wanklyn (2) bemerkt dazu, dafs die noch nicht überwundene Schwierigkeit bei der Butteranalyse hauptsächlich darin besteht, das Butterfett von anderen Fetten mit gleichem Schmelzpunkt zu unterscheiden.

C. Bernbeck (3) beschreibt das Aussehen einer ranzigen *Butter*. Dieselbe zeigte beim Durchschneiden einen schönen gelben Kern und eine ca. 1 cm dicke äufsere wie abgezirkelte weifse Rinde, so dafs es schien, als sei der innere Kern durch diese äufsere Rinde betrügerisch umhüllt worden. Die chemische und physikalische Prüfung ergab jedoch für beide Schichten das gleiche Resultat. Ihre Rancidität war der einzige Grund der Verwerflichkeit und nimmt Er als Erklärung jener Schichtenbildung das Bleichen gelber Farbstoffe in Gegenwart von freien Fettsäuren, Wasser, Luft und Licht an.

A. Commaille (4) verseift zur Trennung des *Cholesterins von Fetten* die fragliche Substanz mit caustischem Natron und

(1) Chem. News **32**, 77. — (2) Chem. News **32**, 102. — (3) Arch. Pharm. [3] **7**, 531. — (4) Compt. rend. **81**, 819; Monit. scientif. [3] **5**, 1137.

zieht nach dem Erkalten die verseifte Masse mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt das Cholesterin.

A. Hilger (1) bedient sich um Nachweis der *Gallensäure im Urin* der von Hoppe-Seyler (2) angegebenen Methode mit der Modification, daſs Er den Harn direct, ohne vorhergehendes Eindampfen, Behandeln mit Alkohol u. s. w., mit basisch-essigs. Blei und Ammon vollständig ausfällt, den Niederschlag vorsichtig trocknet, wiederholt mit absolutem Alkohol auskocht, die vereinigten alkoholischen Auszüge mit kohlens. Natron versetzt, zur Trockne dampft und aufs Neue in erwärmtem Alkohol aufnimmt. Diese alkoholische Lösung enthält nun die Natriumverbindungen der Gallensäuren, die sich direct durch die Pettenkofer'sche Reaction nachweisen lassen, zuverlässiger aber durch Zusatz von Aether krystallinisch ausgeschieden werden, in welcher Form sie zu weiteren Proben vortrefflich geeignet sind. Zum Nachweis der *Gallenfarbstoffe* wird der Harn gelinde erwärmt und mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Besprengt man eine kleine Probe des Niederschlags mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure, so entstehen die bekannten Farbennüancen der Gmelin'schen Reaction, grün, violett, blau. Noch sicherer erkennt man die Gegenwart der Gallenpigmente, wenn man den Niederschlag mit Sodalösung erhitzt, wobei die Farbstoffe mit grüner oder braungrüner Farbe in Lösung gehen. Diese Lösung kann direct oder nach dem Eindampfen zur Anstellung der Gmelin'schen Reaction benutzt werden. Er macht ferner auf die unrichtige Angabe mancher Lehrbücher aufmerksam, daſs Biliverdin und Biliprasin die Gmelin'sche Reaction nicht zeigen, da sämmtliche bis jetzt beobachtete Gallenpigmente auf Zusatz von salpetriger Salpetersäure die charakteristischen Farbennüancen geben.

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 386; N. Rep. Pharm. 24, 698. — (2) Jahresber. f. 1863, 717.

D. Freire (1) bestimmt den *freien Sauerstoff im Harn* durch Titration mit Pyrogallussäure. Er stellt sich zu diesem Ende zunächst eine Lösung von 0·002 g Pyrogallussäure in Ammoniak, welche nach den Versuchen von Döbereiner 0·52 cbcm Sauerstoff aufnehmen, dar und versetzt die mit Sauerstoff vollständig gesättigte Lösung mit einer Auflösung von 1·4 g Zinnchlorür in 100 cbcm Salzsäure von mittlerer Concentration bis zur vollständigen Entfärbung. Die verbrauchte Anzahl von Cubikcentimetern entspricht dann der oben angegebenen Menge von Sauerstoff. Hierauf nimmt Er 50 cbcm Harn, fügt zu denselben 0·002 g Pyrogallussäure in völlig luftfreiem Wasser gelöst, bedeckt die Flüssigkeit mit einer Schichte Terpentinöl und bringt nun das Ammoniak im Ueberschufs hinzu. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich in Folge der Absorption des Sauerstoffs bräunlich. Der aufgenommene Sauerstoff kann dann durch Titration mit der Zinnchlorürlösung bestimmt werden.

F. Plehn (2) hat die Hüfner'sche (3) *Bestimmung des Harnstoffs im Harn* mit unterbromigs. Natron in der Weise vereinfacht, dafs Er von der genau nach der Knop'schen (4) Vorschrift angefertigten Lauge so lange aus einer Bürette zu der Harnstofflösung hinzufliefsen läfst, als noch eine Entwicklung von Gasblasen wahrnehmbar ist, was sich aufserordentlich scharf erkennen läfst, besonders wenn man durch Zusatz von etwas reiner Natronlauge und tüchtiges Schütteln den absorbirten, resp. mechanisch zurückgehaltenen Stickstoff vertreibt. Auf diese Weise werden von einer Lauge, welche 5 cbcm Brom in 50 cbcm Natronlauge von 40 Proc. enthält, 4·1 cbcm für 0·1 g Harnstoff verbraucht. Durch entsprechenden Wasserzusatz läfst sich der Titer auf 5 resp. 10 cbcm für 0·1 g Harnstoff stellen. Die Concentration der Natronlauge, sofern sie nur zur Bildung von unterbromigs. Salz genügt, ist gleichgültig, dagegen findet Er, dafs entgegen der Hüfner'schen Angabe die Güte der Lauge

(1) Compt. rend. 81, 229. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 582. — (3) Jahresber. f. 1871, 867. — (4) Jahresber. f. 1860, 681.

schon nach den ersten 24 Stunden abnimmt. Man thut daher am besten, stets mit frischer Lauge zu arbeiten, die man mittelst einer passend construirten Bürette unbelästigt von Bromdämpfen unmittelbar vor jedem Versuche anfertigt, wobei die Temperatur von untergeordnetem Einflufs zu sein scheint. Einen Uebelstand dieser Methode, der in der ungleichartigen Beschaffenheit des käuflichen Broms liegt, vermeidet man am besten dadurch, wenn man das Zersetzungsvermögen des unterbromigs. Natrons, so oft man neu bezogenes Brom anwendet, zuerst durch einige Versuche mit bekannten Harnstoffmengen feststellt.

L. Brühl (1) hat gleichfalls (2) das unterbromigs. Natron zu einer azotometrischen Bestimmung des *Harnstoffs* angewandt. Er empfiehlt dazu einen von Graham Steell (3) construirten Apparat, der im Wesentlichen aus einer kleinen Flasche als Entwicklungsgefäfs und einer umgekehrt aufgestellten Bürette und Glashahn besteht, welche mittelst eines Kautschukschlauchs mit einander verbunden sind. Die Bürette wird mit Wasser gefüllt und taucht in ein mit Wasser von der Zimmertemperatur halb angefülltes Gefäfs. Die Entwicklungsflasche, in welche ein kleines Reagensgläschen zur Aufnahme des Urins eingekittet ist, steht gleichfalls in einem Kühlgefäfs. Man bringt nun 3 bis 6 cbcm des zu untersuchenden Harns in das kleine Reagensgläschen und mittelst eines Trichters ca. 30 cbcm der Bromlauge in das Entwicklungsgefäfs, verschliefst mit einem Kautschukpfropfen, durch welchen die Entwicklungsröhre geht und verbindet, nachdem man das Gefäfs in den mit kaltem Wasser gefüllten Kühlbehälter so tief eingesetzt hat, dafs der Kautschukpfropf noch unter Wasser steht, nach einigen Minuten den Kautschukschlauch mit der Bürette und öffnet deren Hahn. Man bringt nun durch vorsichtiges Neigen der Entwicklungsflasche nach und nach den Harn mit der Bromlauge zusammen und liest, wenn keine Gasentwicklung mehr erfolgt und durch Heben oder Senken der

(1) N. Rep. Pharm. 24, 621. — (2) Jahresber. f. 1874, 1052. — (3) Edinb. med. Journ. 1874, 146.

Bürette ein gleiches Niveau innerhalb und aufserhalb derselben hergestellt worden ist, das Volumen des Stickstoffs ab.

R. Apjohn (1) hat einen sehr einfachen Apparat zur Bestimmung des *Harnstoffs* mittelst unterbromigs. Natrons angegeben. Derselbe besteht aus einem Entwicklungsgefäfs, welches mittelst eines Kautschukschlauchs, mit einer oben und unten offenen, theilweise in cbcm getheilten Röhre, die in einen mit Wasser gefüllten Cylinder taucht, in Verbindung steht.

H. G. Piffard (2) hat die Methode der *Harnstoffbestimmung* nach Boymond (3), allerdings auf Kosten der Genauigkeit, dadurch vereinfacht, dafs Er die Zersetzung in einem weniger zerbrechlichen Apparat vornimmt. Das zur Zersetzung dienende Reagens bereitet Er durch Auflösen von 1 cbcm Quecksilber in 20 cbcm reiner Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. und Zusetzen von 20 cbcm Wasser, wenn die Lösung des Quecksilbers beendet ist.

C. A. Pekelharing (4) hat über die Bestimmung des *Harnstoffs* im Blut und den Geweben ausführliche Versuche mitgetheilt und dabei namentlich die Methode der Bestimmung als salpeters. Harnstoff und die Bunsen'sche (5) Methode, Zersetzung des Harnstoffs durch eine Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak, einer eingehenden Experimentalkritik unterworfen. Bezüglich der ersteren Methode gelangt Er zu dem Schlufs, dafs dieselbe zu genaueren Bestimmungen nicht zu gebrauchen sei, einestheils weil eine gleichzeitige Abscheidung von Ammonium- und Natriumsalzen kaum zu vermeiden, anderntheils weil der salpeters. Harnstoff durchaus nicht unlöslich in Salpetersäure sei, und daher, wenn keine Compensation der beiden Fehlerquellen eintritt, die Resultate leicht viel zu niedrig ausfallen. Was die Bunsen'sche Methode anbelangt, so hat Er auch hier auf einige Fehlerquellen aufmerksam gemacht, welche jedoch leichter zu vermeiden sind. Abgesehen davon, dafs in

(1) Chem. News **31**, 86. — (2) Am. Chemist **5**, 299. — (3) Jahresber. f. 1873, 979. — (4) Arch. néerland. **10**, 56. — (5) Jahresber. f. 1847 und 1848, 989.

den Flüssigkeiten, in welchen man den Gehalt an Harnstoff bestimmen will, auch noch andere Stoffe enthalten sein können, welche durch die alkalische Flüssigkeit unter Abscheidung von Kohlensäure zersetzt werden, liegen die Fehlerquellen darin, dafs die zugeschmolzenen Glasröhren unter Bildung von Baryumsilicat angegriffen werden, welches durch Salzsäure zersetzt, als Baryumcarbonat resp. Harnstoff in Rechnung gebracht wird, sowie dafs der kohlens. Baryt namentlich in einer Chlorammonium haltenden Lösung nicht absolut unlöslich ist. Um diese Uebelstände zu vermeiden, nimmt Er die Zersetzung in einer Platinröhre vor, welche in die Glasröhre eingeschmolzen und in verticaler Stellung in einem Oelbad erhitzt wird; ferner wendet Er keine ammoniakalische, sondern eine Chlorbaryumlösung an, welche durch verdünnte Kalilauge alkalisch gemacht wurde. Die Löslichkeit des Baryumcarbonats in Chlorammonium, welche auf chemische Umsetzung zurückzuführen ist, läfst sich nach Ihm dadurch eliminiren, dafs man nach vollendeter Zersetzung nicht blofs den Inhalt der Platinröhre, sondern auch der Glasröhre zusammengiefst und noch einen Ueberschufs von Chlorbaryum hinzubringt. Mit Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln erhält man jedoch Resultate, welche grofses Vertrauen verdienen.

E. Reichardt (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Nachweisung von *Blut* in gerichtlichen Fällen als einzige mit Sicherheit blutbeweisende Reaction die Bildung der durch Essigsäure zu gewinnenden Blutkrystalle übrig bleibt, alle übrigen Mittel, abgesehen von der Beobachtung der Blutkörperchen, nur zur Bestätigung brauchbar sind. Namentlich zeigt Er, wie die durch Kochen der Indigblauschwefelsäure erhaltene Purpurinschwefelsäure sich spectralanalytisch genau so verhält, wie alkalisches Blut.

A. Hilger (2) hat die verschiedenen, zum Nachweis des *Albumins im Urin* gebräuchlichen Methoden vergleichend ge-

(1) Arch. Pharm. [3] **7**, 537. — (2) Arch. Pharm. [3] **6**, 388; N. Rep. Pharm. **24**, 701.

prüft und gefunden, dafs die Bödecker'sche Reaction (1), Fällbarkeit des Albumins in essigsaurer Lösung durch Ferrocyankalium, am meisten den Vorzug verdient, dafs jedoch auch die Probe mit Salpetersäure und die Coagulationsprobe mittelst Essigsäure im Auge zu behalten sei.

Nach A. Heynsius (2) ist zwar die Fällung des Eiweifses durch Essigsäure und Kochsalzlösung zum qualitativen Nachweis des *Eiweifses* die beste und sicherste Methode, kann aber nicht zur quantitativen Bestimmung verwendet werden, weil beim längeren Auswaschen des gefällten Albumins ein Verlust eintritt. Auch die Methode von Berzelius, Eindampfen der eiweifshaltenden Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure bis zur Trockne und Erschöpfen des Rückstandes mit Alkohol und Wasser, liefert zu niedrige Zahlen. Besser ist noch die Fällung des Albumins durch Alkohol, wie Liborius vorschlägt, aber auch sie bietet in manchen Fällen das Unbequeme, dafs zu gleicher Zeit Salze mit niedergeschlagen werden, welche durch eine Aschenbestimmung ermittelt werden müssen. Er befolgt daher bei der Bestimmung des Eiweifses einen verschiedenen Weg, welcher darin besteht, dafs Er durch Dialyse mit destillirtem Wasser Salze und andere Krystalloïde trennt, und nun von der dialysirten Flüssigkeit einen aliquoten Theil nimmt und darin den festen Rückstand bestimmt und noch, wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, etwa 2 Proc. Asche in Abzug bringt.

A. Adamkiewicz (3) theilt eine neue Reaction auf *Albuminate* und *Peptone* mit. Jedes Albuminat nimmt, wenn es in einem Ueberschufs von Eisessig gelöst worden ist, beim Hinzufügen von conc. Schwefelsäure sehr schöne violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigt bei geeigneter Concentration im Spectrum eine Absorption, die wie diejenige des Harnfarbstoffs (Urobilin) und des rothen Oxydationsproducts des Gallenpigments (Choletelin), zwischen den Frauenhofer'-

(1) Jahresber. f. 1859, 708. — (2) Arch. néerland. 10, 47. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 161.

schen Linien B und F liegt. Den Albuminaten nicht zugehörige Körper zeigen diese Reaction nicht. Es ist daher von Interesse, dafs sich die Peptone an die Albuminate in ihrem Verhalten anschliefsen, woraus hervorgeht, dafs alle Peptone den chemisch unveränderten Albuminaten näher stehen, als die Producte des Eiweifszerfalls, wie Leucin, Tyrosin u. s. w. Von allen übrigen Körpern sind es die ungeformten Fermente, wie Ptyalin, Pancreatin allein, welche sich an der Essig-Schwefelsäurereaction betheiligen.

Apparate.

G. v. Liebig (1) hat einen neuen *Apparat für Gasbestimmungen* durch Absorption angegeben, welcher sich im Princip von den bisher gebräuchlichen dadurch unterscheidet, dafs nicht die Volumenveränderungen, sondern die Druckveränderungen bei gleichbleibendem Volumen gemessen werden.

R. Muencke (2) beschreibt mehrere Arten von *Gasbehältern* (Gasometer) für chemische Laboratorien;

J. Aron (3) den Orsat'schen Apparat zur schnellen *Bestimmung der Rauchgase* und die damit ausgeführten Analysen,

G. W. Wigner (4) zwei neue Formen von *Röhren zum Sammeln der Luft* behufs ihrer Analyse.

Fr. Kroupa und O. Kohlrausch (5) beschreiben eine neue *Bürette zur Bestimmung der Kohlensäure* in Saturationsgasen.

S. Kern (6) und P. Casamajor (7) *Schwefelwasserstoffapparate.*

V. Volhard (8) beschreibt einen modificirten *Apparat* zur

(1) Ann. Chem. **177**, 145. — (2) Dingl. pol. J. **218**, 40. — (3) Dingl. pol. J. **217**, 220. — (4) Chem. News **31**, 182. — (5) Dingl. pol. J. **218**, 446. — (6) Chem. News **31**, 193. — (7) Am. Chemist **6**, 209. — (8) Ann. Chem. **176**, 282.

Absorption des Ammoniaks bei der Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmung und ein verbessertes U-förmiges *Chlorcalciumrohr* (1);

E. Hoffmann (2) ein verbessertes Bunsen'sches *Kautschukventil*.

Gill (3) hat eine *Luftpumpe* construirt, welche den schädlichen Raum vollkommen vermeidet.

P. Casamajor (4) hat einige Verbesserungen an Seiner (5) *Wasserluftpumpe* angebracht. Er theilt eine ausführliche Beschreibung derselben, sowie einiger eigenthümlich construirter *Trichter* mit.

E. Linnemann (6) beschreibt eine einfach construirte, auf dem Jagn'schen (7) Princip beruhende *Wasserluftpumpe*.

Arzberger und Zulkowsky (8) geben die Beschreibung und Theorie einer neuen *Wasserluftpumpe*.

O. Bach (9) beschreibt mehrere Laboratoriumsapparate: ein *Wassergebläse*, das im Wesentlichen aus der Jagn'schen (10) Wasserluftpumpe besteht; eine *Spritzflasche* mit *constantem Strahl* und einen einfach construirten *Gashahn*.

O. Knublauch (11) hat ein einfaches *Wassergebläse* construirt.

Th. M. Stevens (12) empfiehlt wie bei den Inhalationsapparaten die Anwendung eines Dampfstrahls, um zum Zwecke einer rascheren *Filtration* einen luftverdünnten Raum hervorzubringen; zugleich beschreibt Er einen automatisch wirkenden *Auswaschapparat*.

W. Hempel (13) bedient sich behufs einer rascheren *Filtration* Trichter, in welche ein System von feinen, in die Spitze des Trichters hinablaufenden Linien geätzt ist.

(1) Ann. Chem. **176**, 339. — (2) Arch. Pharm. [3] **6**, 525, Anm. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 510. — (4) Chem. News **32**, 33, 45, 133; Am. Chemist **5**, 433 und **6**, 122. — (5) Jahresber. f. 1874, 1060. — (6) Ann. Chem. **177**, 295. — (7) Jahresber. f. 1873, 985. — (8) Ann. Chem. **176**, 327. — (9) J. pr. Chem. [2] **11**, 479; Dingl. pol. J. **217**, 504. — (10) Jahresber. f. 1873, 985. — (11) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 163. — (12) Am. Chemist **6**, 102. — (13) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 303.

G. Missaghi (1) beschreibt die Anordnung eines *Filters* zur Trennung krystallinischer Substanzen aus Extracten u. s. w.

C. Fahlberg (2) beschreibt einen patentirten *Filtrirapparat* für Zuckersaft, welcher im Wesentlichen aus einem System von Trichtern besteht, die das Filtrat sämmtlich in dasselbe Aufnahmegefäfs ergiefsen und mit einer Luftpumpe in Verbindung stehen.

Fleitmann (3) macht auf die beim *Filtriren* wichtige Thatsache aufmerksam, dafs die Schnelligkeit des Filtrirens mit der Dicke des Filters zunimmt, dafs somit doppelte und dreifache Filter rascher filtriren, als ein einfaches.

F. Stolba (4) beschreibt ein neues *Papierfilter*.

H. Cochrane (5) empfiehlt beim Filtriren unter Druck an der Stelle von *Platinconus* Filter von Pergamentpapier, welche an der Spitze mit einer feinen Nadel durchbohrt sind, anzuwenden.

H. Schwarz (6) beschreibt eine neue Art von *Filtrirgestellen*, welche sich durch ihre Sauberkeit und Stabilität auszeichnen.

H. C. Bolton (7) beschreibt einen einfachen Apparat zur heifsen *Filtration*.

A. Gawalovski (8) beschreibt eine *Spritzflasche* für heifses Wasser und einen *Heber* zum continuirlichen Aussüfsen von Niederschlägen.

W. H. Seaman (9) beschreibt einen automatisch wirkenden Auswaschapparat, „*Filtrirwage*".

S. W. Johnson (10) beschreibt einen *Apparat zur Fettextraction*, der die ununterbrochene Einwirkung der flüchtigen Lösungsmittel gestattet.

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 416. — (2) New-York, April 1875. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 77. — (4) Dingl. pol. J. 216, 445. — (5) Chem. News 32, 8. — (6) Dingl. pol. J. 218, 60. — (7) Am. Chemist 5, 397; Pharm. J. Trans. [3] 6, 242. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 170. — (9) Am. Chemist 6, 168. — (10) Am. Chemist 6, 106.

A. Gawalovski (1) bedient sich zum *Lösen kohlensaurer Salze* in Säuren einer aufrecht stehenden, oben am Hals abgesprengten Retorte.

E. Geyer (2) beschreibt einen *Apparat* zur Verhütung des zu weiten *Eindampfens* von Flüssigkeiten.

A. Pinchon (3) beschreibt eine neue *Bürette*, welche ein sehr genaues tropfenweises Ausfließen gestattet, und welche nach einer Bemerkung von Dumas (4) zu Versuchen über die Einwirkung der Hitze auf flüchtige Flüssigkeiten besonders geeignet sein soll.

G. A. König (5) und F. Fischer (6) beschreiben verbesserte *Ventilbüretten* von einfacher Construction;

J. Volhard (7) einen verbesserten Erdmann'schen *Schwimmer*.

A. Sauer (8) hat eine bequeme *Vorrichtung zum Nachfüllen* oxydabler Titerflüssigkeiten angegeben.

H. Morton (9) hat einen Bunsen'schen *Brenner* construirt, dessen Flamme nicht zurückschlägt.

Lecoq de Boisbaudran (10) beschreibt das Modell eines neuen *Gasbrenners* und empfiehlt zur Hervorbringung niederer Temperaturen eine kleine Carré'sche *Eismaschine*.

Ch. Griffin (11) beschreibt einen neuen *Gasschmelzofen* und einen *Gasmuffelofen*.

A. Gawalovski (12) hat einen *Kohlenofen zur Elementaranalyse* mit constantem *Wasserluftgebläse* construirt.

J. Landauer (13) beschreibt eine einfach anzubringende Standvorrichtung fürs *Löthrohr* und ein *Löthrohrgebläse* der einfachsten Art.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 171. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 166. — (3) Compt. rend. **80**, 578. — (4) Ebendas., 575. — (5) Dingl pol. J. **217**, 134. — (6) Dingl. pol. J. **215**, 243. — (7) Ann. Chem. **176**, 240. — (8) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 311. — (9) Am. Chemist **6**, 164; Chem. News **32**, 251; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 508; Pogg. Ann. **156**, 654. — (10) Bull. soc. chim. [2] **23**, 341. — (11) Chem. Soc. J. [2] **13**, 677. — (12) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 309. — (13) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 877 u. 1476.

P. Casamajor (1) beschreibt ein zusammenlegbares *Löthrohr*, *Kohlenhalter* und andere *Löthrohrutensilien*.

D. Mendelejeff (2) beschreibt eine neue *Wage* aus Aluminium oder Aluminiumbronze von sehr kleinen Dimensionen;

F. Frerichs (3) eine solche mit Balken aus Aluminium.

Arzberger (4) hat zum Zweck einer rascheren Wägung für feine analytische Wagen eine *Luftdämpfung* angebracht.

A. Sauer (5) beschreibt ein neues *Volumenometer* und ein *Astbestfilter*.

(1) Am. Chemist **6**, 206. — (2) Dingl. pol. J. **218**, 115; Compt. rend. **80**, 378. — (3) Ann. Chem. **176**, 365. — (4) Ann. Chem. **176**, 182. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 311 u. 312.

Technische Chemie.

Metalle, Legirungen, Silber.

Nach einer Mittheilung (1) von A. Javorsky und E. Priwoznik wurde von v. Schrötter in der Wiener Münze das alte Verfahren bei der *Gewinnung von Silber aus eisernen Tiegeln, die zum Schmelzen von Silberlegirungen benutzt waren*, bei dem die Tiegel in Lösungen von Kupfervitriol gelegt werden, aus denen sich unter Auflösung des Eisens Cementkupfer niederschlug, welches das Silber aufnahm, durch folgendes ersetzt. Die eisernen Tiegel, welche namentlich in Sprüngen am Boden das Silber enthalten und deren Silbergehalt durchschnittlich 0·639 Proc. beträgt, werden direct in Schwefelsäure von 1·09 spec. Gew. (20° B.) gelöst. Die Tiegel kommen dabei in zertrümmertem Zustande auf Lattenroste in Behältern zu liegen, welche 4 bis 5 m lang, 2 m breit und 0·5 m tief sind. Die Behälter müssen, während die Säure wirkt, geschlossen werden, um das höchst unangenehm riechende Gas nicht in der Nachbarschaft sich verbreiten zu lassen. Nach 10 bis 14 Tagen ist die Säure gesättigt. Die Lösung liefert nach der Concentration auf 66° B. Eisenvitriol in Krystallen. Der Schlamm (20 Proc.

(1) Dingl. pol. J. **217**, 214.

des Tiegelgewichtes), welcher aus Silber, Kohle, Kieselsäure u. a. besteht, wird erst mechanisch durch Aussuchen, Absieben auf Silber verarbeitet, nachher der Amalgamation unterworfen. Die Amalgamirrückstände, welche noch 1·4 Proc. Silber enthalten, kommen in Silberhütten zur Verarbeitung.

A. Eilers (1) beschreibt Einrichtungen, die *auf amerikanischen Bleihütten* zum *Auffangen des Flugstaubes*, so wie zur *Condensation des Rauches* benutzt werden. Ohne Zeichnung ist die Beschreibung nicht wieder zu geben.

James P. Carson (2) lieferte eine Beschreibung der *Hütten von Utah und Nevada.* Es werden dort eisen- und silberhaltige Bleicarbonate verschmolzen.

Rozau (3) giebt folgende Methode an für das *Raffiniren des silberhaltigen Werkbleies.* Das Blei wird in einem Kessel geschmolzen, abgeschäumt und sodann in einen zweiten Kessel abgestochen, durch dessen Boden Dampf in feiner Vertheilung eingeleitet werden kann. Der Dampf wird mit einem Druck von 3 Atm. eingeblasen. Zur Einleitung der Krystallbildung wird die Oberfläche des Bades mit Wasser bespritzt. Die entstehenden Oxyde werden abgeschäumt, der durch das Metall gedrungene Dampf wird durch Condensationskammern verdichtet, in denen auch mitgerissene Oxyde sich ansammeln. Natürlich ist der Kessel bedeckt, von Zeit zu Zeit mufs ein Arbeiter das an den Deckel geworfene Blei loslösen. Sobald zwei Drittel des Bleies auskrystallisirt sind, läfst man den noch flüssigen silberreichen Rest durch angewärmte Röhren in Formen ausfliefsen, in denen es zu Blöcken von je 50 Centner geformt wird. Auf die Krystallmasse kommt aus dem ersten Kessel eine neue Menge des Werkbleies, die Operation verläuft wie vorhin. Die Bleikrystalle werden schliefslich im Kessel selbst geschmolzen und in Barren gegossen dem Handel übergeben.

(1) Engineering and Mining J. Juni 1875, 453 in Dingl. pol. J. **218**, 223. — (2) Am. Chemist **5**, 275. — (3) Aus „La Metallurgie" durch Iron 1874, S. 361 in Dingl. pol. J. **216**, 171.

W. Hampe (1) lieferte *Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.* Die Analyse von *Werkkupfer* macht besondere Methoden nöthig, da die fremden Körper selten mehr als 0·4 bis 0·7 Proc. betragen. Hampe benutzt dabei die früher von Ihm vorgeschlagenen Methoden (2). Die meisten Metalle, welche neben Kupfer im Werkkupfer vorhanden sind, kommen mit Ausnahme von Silber, Kobalt und Nickel nicht metallisch vor, sondern in Form von Sauerstoffverbindungen. Wismuth- oder Bleiarseniat, Antimoniat u. s. w. lösen sich, wie Kupferoxydul, leicht in metallischem Kupfer auf. Nur der Sauerstoff, welcher nicht in solchen Salzen enthalten ist, kann als in Kupferoxydul enthalten betrachtet werden. In den hammergaren Kupfern von Oker war z. B. nur $^1/_5$ des Sauerstoffs in Form von Kupferoxydul vorhanden. Kupferoxydul kommt überhaupt in Kupfer in viel geringerer Menge vor, als man gewöhnlich annimmt. Das unreine hammergare Kupfer von Oker enthält 0·16 bis 0·35 Proc. Kupferoxydul; das viel reinere Kupfer aus dem Mansfeldischen (Gufsraffinad) enthält 0·67 Proc. davon. Der *Schwefel* kommt im Werkkupfer vor als schweflige Säure. 0·002 bis 0·004 Proc. condensirte schweflige Säure scheint das Maximum zu sein. Durch Glühen im Kohlensäurestrom wird das Gas langsam ausgetrieben, Wasserstoffgas erzeugt Schwefelwasserstoff. *Nickel* ist im dicht gepolten Kupfer als Metall vorhanden. Beim Raffiniren des Kupfers wird das Nickel nicht entfernt. Ein Gehalt im Schwarzkupfer von 0·28 Proc. sank beim Raffiniren nur auf 0·21 Proc. — *Reines Kupfer* wurde galvanisch aus einer Lösung von Altenauer Kupfervitriol abgeschieden, nachdem aus dieser durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge wismuthhaltiges basisches Sulfat gefällt war. Das Atomgewicht des Kupfers ist 31·6648. Sein specifisches Gewicht bei 17° 8·9565 (auf 0°, auf den leeren Raum und auf Wasser von 4° als Einheit reducirt 8·945). Im Wasserstoffstrom geschmolzen ist das Metall

(1) Zeitschr. f. Berg.-Hütt.-Salinenwesen in Preufsen. 1875, 21 u. 22; Chem. Centr. 1875, 378. — (2) Jahresber. f. 1874, 992.

blasig, im Kohlensäurestrom wird es dicht. — Chemisch reines Kupfer zeigte Kantenrisse, als es auf etwa $^1/_{12}$ seiner Dicke durch Hämmern abgeplattet war, Mansfelder Walzraffinad schon bei $^1/_5$, Gufsraffinad bei $^1/_4$ und Okersches Raffinad bei $^1/_7$ der ursprünglichen Dicke.—Reines Kupfer brach, als ein gegossener 5 mm dicker Stab so lange um 90° gebogen wurde, bis Bruch erfolgte, bei der sechsten Biegung, Mansfelder Walzraffinad bei der zweiten, Gufsraffinad und Okersches Raffinad schon bei der ersten Biegung. Reines Kupfer läfst sich zu Blättchen von 0·0026 mm ausschlagen. Reines Kupfer und auch solches, welches kleine Mengen von Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Schwefel enthält, absorbirt in flüssigem Zustande grofse Mengen von Wasserstoff, die beim Erkalten entweichen und das Metall blasig erscheinen lassen. Auf poröser Unterlage geschmolzen absorbirt das Metall weniger Wasserstoffgas, z. B. auf Porcellan, Kalk u. s. w. Kohlenoxyd wird weniger absorbirt, als Wasserstoff, das Metall erscheint nur kleinblasig. Aus ölbildendem Gase wird unter Kohlenstoffabscheidung Wasserstoff absorbirt durch das Kupfer. — Schweflige Säure wird vom flüssigen Kupfer aufgenommen und entweicht beim Erkalten nur theilweise. Reines Kupfer enthielt nach dem Erkalten 0,0537 Proc. schweflige Säure, ohne dafs seine Eigenschaften wesentlich geändert erschienen. Die Anwesenheit von Kupferoxydul beeinflufst diese Absorption der schwefligen Säure nicht. Kohlensäure wird nicht absorbirt, treibt aber aus dem Metalle durch Diffusion Wasserstoff aus, veranlafst dichte Güsse. — Kupfer nimmt beim Schmelzen mit Kohle nichts von derselben auf. — Fremde Metalle beeinflussen die Eigenschaften des Kupfers in höherem Grade, wenn sie metallisch, als wenn sie in oxydirtem Zustande vorhanden sind. *Kupferoxydul* macht das Metall mehr kalt- als warmbrüchig. Ein Gehalt von weniger als 0·25 Proc. Sauerstoff (2·25 Proc. Oxydul) läfst die Eigenschaften des Kupfers kaum verändert erscheinen. Ein Metall mit 0·26 Proc. Sauerstoffgehalt ist aber in der Kälte schon merklich weniger dehnbar. Ein solches Metall ist indessen immer noch brauchbar, gleicht etwa dem gewöhnlichen Gufsraffinad. Rothbruch tritt deutlich auf bei einem

Metall, welches 0·75 Proc. Sauerstoff (6·7 Proc. Oxydul) enthält. — *Schwefel als Halbschwefelkupfer* wirkt im Kupfer auf Kaltbruch; bei 0·05 Proc. Schwefel ist das Kupfer noch dehnbarer als gewöhnliches Raffinad; bei 0·25 Proc. Schwefel ist das Kupfer noch ziemlich dehnbar; bei 0·5 Proc. Schwefel ist das Kupfer stark kaltbrüchig. — *Kupferoxydularseniat* wirkt auf Kalt- und Rothbruch. Kupfer mit 0·4 Proc. des Salzes (0·1 Proc. Arsen) zeigt Eigenschaften wie vorzügliches Raffinad; 2 Proc. des Salzes (0·55 Proc. Arsen) machen stark kaltbrüchig und hart, auch schon etwas rothbrüchig und unanwendbar. Reducirt man das Salz, so wird das Metall wieder zäh. Erst 1 Proc. metallisches Arsen bewirkt Rothbruch, aber selbst dann noch keinen Kaltbruch. — *Antimon* wirkt ähnlich wie Arsen, aber in geringerem Grade. — Zum Studium des Verhaltens von Kupfer zu *Kupferglimmer* wurde ein solches Präparat aus der Lautenthaler Hütte verwendet, welches auf 1 Mol. Sb_2O_5 3 Mol. Cu_2O und 4 Mol. NiO enthielt. Ein Gehalt von 0·726 Proc. von diesem Glimmer verringerte die Zähigkeit des Kupfers; nach der Reduction war das Kupfer wieder besser. 1·44 Proc. Kupferglimmer macht das Metall leichtbrüchig, giebt ihm dunkelrothen ungleichmäſsigen fleckigen Bruch; auch hier verbesserte die Reduction das Metall. Mengen von 0·3 Proc. Antimon und Nickel beeinträchtigen die Dehnbarkeit des Kupfers in der Weiſsgluth. — *Blei und seine Oxyde* bewirken, wenn weniger als 0·15 Proc. Blei vorhanden ist, keine Schädigung der Eigenschaften des Kupfers. 0·3 Proc. Blei führen schwachen, 0·4 Proc. Blei und darüber aber starken Rothbruch herbei. Mehr als 0·45 Proc. Blei findet man im Kupfer nicht; höherer Bleigehalt bewirkt Trennung verschiedener Legirungen. Bleioxyd und Bleiarseniat haben eine merklich geringere Wirkung auf Rothbruch, als metallisches Blei. — *Wismuth* wirkt schon, wenn das Kupfer nur 0·02 Proc. davon enthält, auf Rothbruch hin, Kaltbruch tritt erst ein bei höherem Wismuthgehalt. Schon bei 0·05 Proc. Wismuthgehalt ist aber das Kupfer stark kaltbrüchig. Wismuthantimoniat wirkt viel weniger schädlich, die Gegenwart des Antimons verringert die Wirkung des Wismuths.

Erst ein Gehalt von 0·7 Proc. Wismuthantimoniat (0·19 Proc. Wismuth) läfst Kalk- und Rothbruch auftreten. — Das *Steigen des Kupfers* wird, wie schon Böttger bemerkte, durch in der Hitze absorbirte schweflige Säure hervorgebracht, die beim Erkalten entweicht und das Metall porös macht. Hampe ist der Ansicht, dafs auch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, die das Kupfer beim Polen absorbirt, in geringem Grade dieselbe Wirkung äufsern könnten, wie die schweflige Säure. Dieser Grund, so wie auch die Gefahr, dafs Metalloxyde reducirt werden könnten, die eine viel geringere Beeinflussung des Kupfers zeigen, als die Metalle, läfst ein Ueberpolen des Kupfers als sehr gefährlich erscheinen.

W. Weston (1) bespricht die *Verwendung des Phosphors zum Polen von Kupfer*, welche auf den Werken von Chatham nach einer Mittheilung von J. Percy mit bestem Erfolg durchgeführt wird. Der Phosphor wurde dem Kupfer zuerst nur in der Absicht zugesetzt, das Metall für die Herstellung der Schiffbeschläge härter zu machen. Dabei zeigte sich indessen, dafs durch die stark desoxydirende Wirkung des Phosphors das Kupfer sofort übergepolt wurde. Man beschränkte sich daher später darauf, durch den Phosphorzusatz das Kupfer bis zum Maximum der Zähigkeit zu bringen und dann den Procefs des Polens in gewöhnlicher Weise durchzuführen. Der Phosphor wird dem Kupfer zugesetzt in Stücken, die durch Einlegen in eine Lösung von Kupfersulfat mit einer Kupferschicht überzogen war. In neuerer Zeit hat man auch diese Vorsicht für überflüssig gehalten. Der Phosphor wird zuerst auf den Boden eines mit Kohle ausgekleideten Eisentiegels gebracht und dann so viel Kupfer zugesetzt, dafs dieses Gemisch 7 Proc. Phosphor enthält. Dieses Gemisch wird nun benutzt zum Polen des Kupfers. Man verwendet dasselbe in solcher Menge, dafs auf 100 Theile Kupfer 0·07 Theile Phosphor kommen. Etwa die Hälfte dieser Phosphormenge bleibt dauernd im Kupfer. Das so gereinigte

(1) Phil. Mag. [4] 50, 542.

Kupfer besitzt ein spec. Gew. von 8·854, während gewöhnliches Kupfer die Dichte 8·835 bis 8·839 besitzt. Wenn 0·1 Proc. Phosphor in das Kupfer eingeführt wird, bekommt man das Metall von der Dichte 8·876. Solches Kupfer läfst sich indessen nur in der Hitze walzen. Aufser dieser Verbesserung des Kupfers wird eine Beschleunigung des Polprocesses und eine Ersparnifs an Polmaterial erzielt.

J. P. Wilkes (1) theilt mit, dafs Er die *armen Kupfererze von Snowdon* in folgender Weise verarbeite. Die Erze werden zerkleinert, sodann mit einer kleinen Menge gebrannten Kalkes gemischt zu Steinen geformt, die nach dem Trocknen gebrannt werden. Bei diesem Rösten bildet sich Kupfersulfat, welches mit Wasser ausgezogen werden kann. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese Lösung bekommt man einen Niederschlag, der 50 und mehr Procent Kupfer enthält und der an Kupferhütten verkauft wird. Die Lösung wird bei dieser Behandlung reich an freier Schwefelsäure und eignet sich deshalb vorzüglich zur Aufnahme von neuen Mengen der mit Kalk gerösteten Erze.

H. Schwarz (2) schlägt verschiedene Methoden der *Verarbeitung von Galmeischlamm* vor. Der schwach geröstete Schlamm wird mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium ausgezogen. Die erhaltene Lösung von Chlorzinkammonium wird durch Wasser so zersetzt, dafs Zinkoxydhydrat niederfällt und eine verdünnte Salmiaklösung entsteht, die nach gehöriger Concentration wieder zum Ausziehen von Schlamm dienen kann. — Oder man fällt das gelöste Zink durch Kalk oder glüht die Krystalle von Chlorzinkammonium mit Kalk, in beiden Fällen bekommt man Zinkoxyd, daneben im ersten Falle eine Chlorcalciumlösung, aus der man durch gleichzeitiges Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure leicht Chlorammonium regeneriren könnte, im zweiten Falle tritt Ammoniak frei auf, das man nach Condensation in einer Chlorcalciumlösung wie

(1) Chem. News **31**, 168. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 212.

eben angedeutet auf Chlorammonium verarbeiten könnte. — Oder endlich man behandelt die geglühten Schlämme mit verdünnter Salzsäure. Hat man so vorsichtig geglüht, dafs nur das Zink, nicht auch das Calcium die Kohlensäure verloren hat, so löst die Salzsäure vorzugsweise Zinkoxyd auf, die entstandene Lösung von Chlorzink wird durch Calciumcarbonat nicht zersetzt.

R. Hasenclever (1) theilt die Resultate von Versuchen mit, die Er und, zum Theil auf Seine Veranlassung, Stahlschmidt durchführten, um den Grund für *Zinkverluste beim Rösten der Blende* festzustellen. In dem mit Gasfeuerung geheizten, von Hasenclever (2) construirten Ofen findet kein gröfserer Zinkverlust statt, als in Röstöfen mit Planrost, wenn man dafür sorgt, dafs die Gasflamme keine rufsende wird und den Zug durch den Apparat so einrichtet, dafs bei dem Oeffnen der zum Einwerfen der Kohlen bestimmten Oeffnung Luft eingesogen wird. War der Zug geringer, so trat Zinkverlust auf. Stahlschmidt fand, dafs unter diesen Verhältnissen Kohlenoxyd Zinkoxyd verflüchtige. Zinkoxyd, das in einem Bisquittiegel etwa der Temperatur der Gasretorten ausgesetzt wurde, verlor in einem schwachen Luftstrome in 15 Minuten nichts, im Kohlenoxydstrom verflüchtigte sich das Zinkoxyd in 30 Minuten ganz, bei gewöhnlicher Rothgluth verlor das Zinkoxyd im Kohlenoxydstrom zwischen 16·9 und 17·8 Proc. an seinem Gewichte. Das Zink wird dabei als Metall verflüchtigt, wie ein besonderer Versuch zeigte, bei welchem Zinkoxyd in einer Röhre im Kohlenoxydstrom erhitzt wurde und die Destillationsproducte in vorgelegten Flaschen aufgefangen wurden. — Um die Maximalleistung des Röstofens für Zinkblende kennen zu lernen wurde 8 Tage lang das Durchsetzquantum pro 24 Stunden von 3000 bis 3500 kg gerösteter Blende auf 4500 bis 4750 kg gesteigert. Dazu war natürlich starkes Feuer mit gehörigem Luftzuge

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1875, 69; Dingl. pol. J. **216**, 165. — (2) Jahresber. f. 1871, 980.

nöthig. Dasselbe Erz wurde sodann auch bei gewöhnlichem Betriebe des Ofens geröstet und das Röstgut in beiden Fällen analysirt. Es fand sich, daſs bei der höheren Temperatur das Erz 48·34 bis 48·96 Proc. Zink, bei der gewöhnlichen Temperatur 50·07 bis 50·46 Proc. Zink enthielt. Bei der höheren Temperatur enthielten die Heizgase kein Kohlenoxyd, es muſste also ein anderer Grund für die Verflüchtigung von Zinkoxyd vorliegen. Versuche von Stahlschmidt führten zu dem Resultate, daſs reines Zinkoxyd bei Temperaturen, die unterhalb der Schmelzhitze des Silbers liegen, nicht flüchtig ist, daſs es aber bei höherer Temperatur sich ziemlich leicht verflüchtigt. Bei Kupferschmelzhitze geht das Verdampfen sehr schnell vor sich. Durch Rösten von Blende hergestelltes Zinkoxyd ist etwas schwerer flüchtig. — Aus den Versuchen geht unzweifelhaft hervor, daſs man Zinkröstöfen so betreiben muſs, daſs in ihnen das Zinkoxyd nicht mit Kohlenoxyd in Berührung kommt und daſs die Temperatur nicht über der des eben schmelzenden Silbers liegt.

F. C. Degenhardt (1) suchte festzustellen, woher die *blaue Farbe von Zinkdestillirapparaten* stamme, die in den Lehighzinkwerken in Bethlehem in belgischen Oefen nach kurzem Gebrauche häufig hervortrete. Die Farbe ist um so intensiver, je höher die Temperatur war. Er analysirte eine solche blaue Retorte und eine weiſs gebliebene und fand :

	blau	weiſs
Kieselsäure	41·18	50·10
Thonerde	33·48	38·28
Eisenoxyd	2·84	3·42
Zinkoxyd	21·47	6·10
Manganoxydul	0·37	0·41
Kalk	0·92	1·13
Magnesia	0·47	0·73
	100·68	100·17.

(1) Am. Chemist 5, 355; Berg. Hütt. Ztg. 1875, 230; Chem. Centr. 1875, 511.

Bei fünf anderen Proben zeigte sich auch die Tiefe der blauen Farbe abhängig von dem Gehalt an Zinkoxyd. Diese Proben, von denen a die dunkelste, die übrigen stufenweise heller, endlich e nahezu weifs war, enthielten :

	a.	b.	c.	d.	e.
Zinkoxyd	21·47	18·09	15·72	10·72	6·10 Proc.

Das Zinkoxyd ist nicht an Kieselsäure gebunden, die Masse bleibt blau, wenn man die Kieselsäure durch Flufssäure entfernt. Wahrscheinlich ist die blaue Farbe bedingt durch eine Verbindung von Zinkoxyd mit Thonerde.

Mathissen und Hegeler (1) construirten einen *Ofen mit Gasfeuerung zur Gewinnung von Zink.* Der Ofen ist im Wesentlichen dem belgischen Ofen nachgebildet, hat aber mit dem schlesischen Ofen die reversirende Flamme gemeinsam, so dafs er Destillationsgefäfse auf beiden Seiten enthält. Ein solcher Ofen, der ohne Abbildung nicht näher beschrieben werden kann, enthält 336 gewöhnliche belgische Retorten und als oberste Lagen 72 Stück Röhren von elliptischem Querschnitt. Der Ofen wird in 24 Stunden zwei Mal beschickt und liefert bei Verarbeitung von 9812 kg geröstetem Galmey täglich 4445 kg Zink. Nur 18·2 Proc. des Zinkgehaltes im gerösteten Erze gehen verloren.

Curter (2) gelang es, geschmolzenes *Zinn durch Filtration zu reinigen.* In den Boden eines Graphittiegels wurde in einer Oeffnung das Filter eingekittet, welches aus 500 Streifen verzinnten Eisenblechs (je 150 mm lang und 100 mm breit) dadurch hergestellt war, dafs man die Bleche Fläche auf Fläche zusammenprefste. Das Filter war so aufgestellt, dafs die einzelnen Bleche vertical standen. Das in einem anderen Tiegel geschmolzene Zinn liefs Curter erkalten, bis es an der Oberfläche beginnende Krystallbildung zeigte, sodann wurde es auf das Filter gegossen. In diesem schmolz der Zinnüberzug von dem Eisen ab und

(1) Anz. u. Mittheil. f. Schlesiens Kohlen- und Metallindustriebezirks 1875 in Dingl. pol. J. **218**, 222. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 469.

durch die so entstehenden Capillarräume filtrirte fast chemisch reines Zinn, während eine Krystallmasse von stark verunreinigtem Zinn auf dem Filter zurückblieb. Curter ist der Ansicht, daſs diese Filtration für die Reinigung mancher leichtflüssigen Metalle anwendbar wäre.

P. Tunner (1) beschreibt Blair's *Methode der directen Darstellung von Eisen aus den Erzen.* Das möglichst reine Erz wird gemischt mit Reductionskohlen (Coaks, Anthracit, Holzkohle, aber keine rohen Steinkohlen) in einen feuerfesten Cylinder eingetragen, der durch Gasfeuerung von auſsen erhitzt wird. Nach unten sind die Cylinder so bedeutend verlängert, daſs das reducirte Erz sich vollständig abkühlen kann, ehe es mit Luft in Berührung kommt. Oben sind die Cylinder von einem glockenartigen Aufsatze bedeckt, dessen untere Oeffnung um 63 mm ringsum von der oberen Mündung des Cylinders absteht. Durch diesen Spalt wird das erwähnte Gemisch von Erz und Kohle eingetragen. Der glockenartige Aufsatz wird durch Verbrennung von in denselben geleitetem Gase und von dem bei der Reduction des Erzes entstehenden Kohlenoxyd erhitzt. Der so erhaltene Eisenschwamm wird entweder zu Klumpen zusammengepreſst, oder in ein Roheisenbad eingeschmolzen. Durch Mischung der kleinen Schwammbrocken mit Thierkohle, Alkalien u. s. w. kann man beim Schmelzen sehr leicht Roheisen gewinnen, welches die gröſseren Brocken auflöst.

v. Frey (2) berichtet über Versuche, die in Prevali durchgeführt worden mit W. Siemens' Methode der *Gewinnung von Stabeisen und Stahl aus den Erzen* (3). Bei den Versuchen wurden Gemische von Brauneisenstein, resp. Magneteisenstein mit Holzkohlenpulver oder zerkleinerten Coaks in den Rotationsofen gebracht, der durch Gase geheizt wurde, die aus Braunkohlen von Liescha dargestellt waren. Die während zweier Monate angestellten Versuche führten zu einem praktischen Re-

(1) Dingl. pol. J. **216**, 304. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 69. — (3) Jahresber. f. 1873, 1001.

sultate nicht, weil 1) das gewonnene Product ungleichartig, zum Theil unbrauchbar war, im besten Falle eine mangelhafte Qualität zeigte; 2) weil der Procefs brauchbares Product nur unter ökonomisch-unmöglichen Verhältnissen lieferte. Das erhaltene Metall liefs sich unter dem Dampfhammer schmieden, liefs sich auswalzen, zeigte aber nachher die höchst unangenehme Eigenschaft der Faulweichheit. Die Schlacke war nicht vollständig aus dem Eisen entfernt und einzelne Eisenpartieen waren oxydirt. Zur vollständigen Trennung der Schlacke von dem Metall ist die höchste Temperatur anzuwenden, je heifser aber die Gasflamme ist, um so oxydirender wirkt sie. Eine sehr heifse neutrale Flamme läfst sich mit den bis jetzt construirten Siemens'schen Oefen nicht erzeugen. Die Versuche sollen fortgesetzt werden. — Derselbe (1) bespricht die Resultate von Versuchen, bei denen *Coaks in der Beschickung von Hochöfen theilweise durch Braunkohlen ersetzt* waren. Zur Verwendung kamen arme Braunkohlen aus Liescha. 33·3 Proc. der Coaks wurden durch rohe Braunkohlen ersetzt, ohne dafs das hochgraue Bessemereisen eine schlechtere Qualität zeigte und dabei wurde eine Ersparnifs von 22 Kreuzer ö. W. pro Centner Roheisen erzielt. Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung des mit Coaks allein und mit einem Gemisch von Coaks und Braunkohlen fabricirten Eisens :

(1) Dingl. pol. J. **217**, 71.

aus	Roheisen erblasen mit	Fe	gebundener C	Graphit	Si	Mn	S	P	Cu
Prevali	66·6 Proc. Fünfkirchener Coaks 33·3 " Lieschaer Braunkohlen 37 " Kalkzuschlag, Weißerze	88·251	0·450	3·860	2·231	5·098	0·082	0·012	0·016
Prevali	Coaks	90·790	0·480	2·775	2·765	3·020	0·118	0·042	0·060
Kalán	25 Proc. Ostraner Coaks 25 " Fünfkirchener Coaks 25 " harte Holzkohle 25 " rohe Braunkohle	—	—	—	bis 3·020	1·820 bis 3·060	0·010 bis 0·030	Spuren	—

H. Valérius (1) berechnet die *Temperatur*, auf die man den *Gebläsewind in Hochöfen* erhitzen muſs, um die höchste Temperatur im Ofen zu erzielen. Aus früher von Ihm veröffentlichten Untersuchungen erwähnt Valérius, daſs der Kohlenstoff an freier Luft brennend eine Temperatur von 1678° C. erzeugt, indem die Hälfte des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, die andere Hälfte zu Kohlenoxyd oxydirt wird. Kohlenoxyd erzeugt bei der Verbrennung eine Temperatur von 2231° C. In beiden Fällen ist vorausgesetzt, daſs gerade so viel Luft zuströmen kann, daſs deren Sauerstoffgehalt genügt zur vollständigen Verbrennung. Das Kohlenoxyd verbrennt aber unter diesen Verhältnissen nur zu $^1/_3$, $^2/_3$ bleiben unverändert. Nur bis zu 2231° C. kann man die Temperatur durch Verbrennung von Kohlenoxyd in der Luft treiben, bei höherer Temperatur würde durch Dissociation von Kohlensäure eine Abkühlung eintreten. Es läſst sich nun leicht ermitteln, wie weit die Temperatur der Luft gesteigert werden muſs, um diesen höchsten Wärmeeffect zu erzielen. Denke man sich, 1 kg reiner Kohlenstoff solle verbrannt werden. Dazu hat man 12 kg Luft nöthig von der Temperatur x. Da die specif. Wärme der Luft = 0·2375 ist, so müssen der Luft, die zur Verbrennung benutzt werden soll, 12 . 0·2375 . x Calorien zugeführt werden. Die Verbrennungsproducte bestehen aus 1·83 Kohlensäure, 1·166 Kohlenoxyd, 6·99 Stickstoff und 3 Luft. Da nun die specif. Wärme der ersten drei 0·2169, 0·245 und 0·244 ist, so wird die Erwärmung der Luft ausgedrückt durch den Bruch :

$$\frac{12 \,.\, 0{\cdot}2375 \,.\, x}{\underset{(CO_2)}{1{\cdot}85 \,.\, 0{\cdot}2169} + \underset{(CO)}{1{\cdot}166 \,.\, 0{\cdot}245} + \underset{(N)}{6{\cdot}99 \,.\, 0{\cdot}244} + \underset{(Luft)}{3 \,.\, 0{\cdot}2375}} = \frac{2{\cdot}85\ x}{3{\cdot}12}$$

Diese Temperatur der Luft addirt sich zu der Verbrennungstemperatur der Kohle in der Luft, so daſs die Summe das Maximum der Temperatur darstellt, also :

$$1678 + \frac{2{\cdot}85\ x}{3{\cdot}12} = 2231^{\circ}$$

(1) Bull. Acad. roy. Belgique [2] 39, Nr. 4 (April 1875).

und daraus folgt $x = 605^0$. Für die Praxis wird diese Zahl nicht genügen, da nicht reiner Kohlenstoff verbrannt wird. Es erklärt sich so, dafs man bei Erhitzung der Luft bis zu 800° noch gute Resultate erzielte. Wendet man Luft von 600° an, so erspart man mit derselben schon etwa $^1/_5$ der Kohle, die man bei Verwendung von kalter Luft nöthig hat.

J. L. Bell (1) sucht die Thatsache zu erklären, dafs bei der *Verwendung von gebranntem Kalk in Hochöfen* an Stelle von rohem Kalk häufig nicht die erwünschte Brennmaterialersparnifs zu beobachten ist. Die Einführung von gebranntem Kalk in den Hochofen macht das Brennen des Kalks in diesem Apparate unnöthig, die Abkühlung durch das Auftreten der gasförmigen Kohlensäure wird vermieden. Durch Benutzung von gebranntem Kalk wird demnach die Temperatur des Ofens gesteigert und die Temperatursteigerung bedingt eine Steigerung der Kohlenoxydbildung. Zur Kohlenoxydbildung ist aber mehr Kohlenstoff nöthig, als wenn dieser zu Kohlensäure verbrennt. Durch Anwendung von gebranntem Kalk kann also eine Verbesserung der Production in Qualität und Quantität des Eisens stattfinden, Brennmaterial aber braucht dadurch nicht weniger angewendet zu werden, als bei der Beschickung des Ofens mit rohem Kalkstein.

W. Kent (2) ermittelt die *Zusammensetzung der Hochofengase und der Schlacken*, indem Er, von dem Grundsatze ausgehend, dafs alles, was in den Hochofen eingeführt werde, denselben in irgend einer Gestalt wieder verlassen müsse, berechnet, was von gasförmigen und festen Bestandtheilen der Beschickung des Hochofens (incl. Luft) nicht im Roheisen enthalten ist. In folgender Tabelle ist eine solche Berechnung für den Alfreton-Hochofen nach den Betriebsangaben von Percy durchgeführt :

(1) Engineering, September 1875, 208 in Dingl. pol. J. **218**, 260. — (2) Engineering and Mining J., April 1875, 228 in Dingl. pol. J. **218**, 332.

	C	H	O	N	SiO_2	K_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe
Steinkohle . . . . . . 390 Th.	292·42	21·67	65·01	0·70	10·18	0·27	—	—	—	—
Eisenstein . . . . 420 „	—	—	75·89	—	108·23	3·11	27·64	14·74	13·40	177·11
Kalk . . . . 170 „	19·89	0·26	54·99	—	—	—	1·36	92·48	1·02	—
Luft . . . . 1374·51 „	—	—	316·24	1058·27	—	—	—	—	—	—
Feuchtigkeit . . . . . . 13·75 „	—	1·53	12·22	—	—	—	—	—	—	—
Rohmaterial Summa	312·31	23·46	524·35	1058·97	119·41	3·38	29·00	107·22	14·42	177·11
Davon ab im Eisen . . . 140 Th.	5·60	—	+3·20	—	Si = 2·80 O = 3·20	—	—	—	—	131·60
Bleibt für Schlacke u. Gase	306·71	23·46	527·55	1058·97	118·41	3·38	29·00	107·22	14·42	45·51
Davon gehen in d. Schlacken 312·94 „	—	—	—	—	118·41	3·38	29·00	107·22	14·42	45·51
Davon gehen in die Gase 1916·69 „	306·71	23·46	527·55	1058·97	—	—	—	—	—	—
Procent. Zusammensetzung d. Schlacke	—	—	—	—	36·24	1·08	9·28	34·26	4·60	14·54
Procentische Zusammensetzung d. Gase	16·00	1·22	27·53	55·25	—	—	—	—	—	—
Wirklich beobachtet	16·61	1·51	24·53	57·35	—	—	—	—	—	—

F. Reiser (1) schlägt folgende Methode der *Verwendung von gasförmigem und jüngerem mineralischem Brennmaterial in Hochöfen* vor. Das Erz wird mit jüngerem mineralischem Brennmaterial in den Ofen gebracht. In diesen werden in verschiedenen Regionen Gase eingeführt, die zur Reduction und Carbonisirung des Eisens dienen sollen, während das feste Brennmaterial in den oberen Theilen des Ofens die Beschickung porös erhält und erst in der Schmelzzone in chemische Action tritt. Damit der Betrieb richtig verläuft, mufs der Ofen niedrig sein; nur dann vermeidet man das Zerdrücken des weichen Brennmaterials durch die Beschickung und das nach solchem Zerdrücken unvermeidliche Vorrollen des Erzes. Der Ofenquerschnitt sei elliptisch, der Ofen erweitere sich nach oben. In dieser Weise zwingt man die Gase (wie bei Rachette's Hochofen) zu langsamem Strömen durch den Ofen. In der Höhe der Reductionszone wird durch eine Reihe von Düsen Kohlenoxyd und Luft in den Ofen gebracht. Die Luft ist nöthig, um durch Verbrennung eines Theiles vom Kohlenoxyd die zur Reduction erforderliche hohe Temperatur hervorzubringen. Ebenso werden in die Region der Kohlungszone Kohlenwasserstoffe eingeblasen. Sowohl der Wind, wie die kohlenstoffhaltigen Gase müssen stark erhitzt in den Ofen treten.

Chr. Meineke (2) macht Mittheilungen über das Auftreten von *Chlorverbindungen in Hochöfen*. In mehreren Hütten (Concordiahütte bei Benndorf, Sophienhütte bei Wetzlar, Main-Weser-Hütte bei Lollar) beobachtete man in den letzten Jahren, dafs die Blechmäntel der Oefen, die Gasfänge an der Gicht stark angegriffen wurden unter Bildung von Eisenchlorid, dafs mit der Schlacke geschmolzene Chlormetalle aus dem Heerde abflossen, die noch auf dem Eisen Veranlassung zu Salzsäureentwicklung gaben. Meineke ist der Ansicht, dafs die Chlorverbindungen

(1) Berg. Hütt. Jahrbuch der Bergacad. Leoben. 1874, 429 in Dingl. pol. J. **216**, 176. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1875, 47 in Dingl. pol. J. **217**, 217; vgl. übrigens auch die Beobachtungen von Gerlach, über den Chlorgehalt von Steinkohlen : Jahresber. f. 1874, 1192.

in die Hochöfen eingeführt würden mit den Coaks. Er analysirte die wässerige Lösung, die beim Auslaugen von 36 kg Coaks erhalten war. Diese Flüssigkeit enthielt :

g			Proc. d. Coaksmasse
43·54	NaCl	=	0·1209
1·38	KCl	=	0·0038
0·72	$MgSO_4$	=	0·0020
9·76	K_2SO_4	=	0·0271
3·92	K_2S	=	0·0108
9·58	CaS	=	0·0266
68·90	Salze		0·1912 Proc. der Coaksmasse.

Ein Ofen, der täglich 1000 Centner solcher Coaks verbrauchte, würde in diesen 60·47 kg NaCl und 1·91 kg KCl aufnehmen, welche zusammen 38·73 kg HCl oder 127 kg d. i. nahezu zwei Ballons käuflicher Salzsäure liefern könnten. Auf der Concordiahütte traten die störenden Erscheinungen nicht mehr ein, als man Soolwasser bei Ablöschen des Coaks verwarf. Es ist also wahrscheinlich, dafs durch Verwendung eines oft durch Salzsoolen verunreinigten Grubenwassers zum Ablöschen der Coaks das Salz auf dieselben gelangte.

G. J. Snelus (1) bespricht in einer längeren Abhandlung die Verhältnisse, welche für die Bildung des *Spiegeleisens* günstig sind, sowie die Verwendung dieser Eisensorte.

Die New-Jersey-Zink-Compagnie (2) fabricirte im Jahre 1874 mit drei Oefen 4070 Tonnen *Spiegeleisen* von folgender Zusammensetzung :

Eisen	83·250	83·22
Mangan	11·586	11·67
Phosphor	0·196	0·19
Silicium	0·367	0·99
Kohlenstoff	4·632	4·02
	100·031	100·09.

(1) Am. Chemist 6, 16. — (2) Dingl. pol. 217, 154.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) fassen die Rolle, die das *Mangan in der Metallurgie des Eisens* zu spielen hat, in folgender Weise auf. Das Mangan verbindet sich leicht mit den Verunreinigungen des Eisens zu Verbindungen, bei deren Entstehung eine gröſsere Menge von Wärme frei wird, als bei der Bildung der entsprechenden Eisencombinationen. Diese Manganverbindungen verbinden sich leichter mit Sauerstoff als die Eisencombinationen, das Mangan entzieht sogar den Oxyden des Eisens den Sauerstoff. Zugleich erzeugt das Mangan bei seiner Oxydation eine solche Wärme, daſs die Schlackenbildung bei derselben sehr leicht vor sich geht.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) stellten Studien über *manganreiches Roheisen* an. Das Spiegeleisen giebt beim Ausströmen aus dem Hochofen eine viel gröſsere Menge von Gas ab, als das gewöhnliche Roheisen. Während letzteres unter lebhaftem Funkensprühen in die Kanäle tritt und nur einzelne Gasblasen vor dem Erstarren austreten läſst, erscheint das Spiegeleisen förmlich mit einem Gasschleier bedeckt und im Augenblick des Erstarrens entweicht viel Gas. Das Gas brennt wie Wasserstoffgas, nicht wie Kohlenoxyd. Man kann diese Erscheinung nachahmen, wenn man in einem Kalktiegel unter der Knallgasflamme 200 g Spiegeleisen langsam einschmilzt, dann in das sehr heiſse Bad noch 100 g einträgt und sobald diese ebenfalls flüssig geworden sind den Deckel von dem Kalktiegel entfernt. Auch hier erscheint das glänzende Metallbad wie von einem Gasschleier bedeckt, den man namentlich gut erkennt, wenn man das Auge in die Höhe des Metallspiegels bringt. Von Zeit zu Zeit brechen Gasblasen aus dem Metalle hervor, die die Flamme momentan vergröſsern. Im Augenblicke des Erstarrens zeigt das Metall die Erscheinung des Spratzens unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff. Nach dem Erstarren hält das Spiegeleisen viel gröſsere Mengen von Gas fest, als

(1) Compt. rend. 81, 1265. — (2) Compt. rend. 80, 909; Chem. Centr. 1875, 886; vgl. auch Jahresber. f. 1873, 996.

gewöhnliches Roheisen. 500 g von jedem gaben beim Erhitzen auf 800° im Vacuum :

	Roheisen	Spiegeleisen
Kohlensäure	0·6 cbcm	0·0 cbcm
Kohlenoxyd	2·8 „	0·0 „
Wasserstoff	12·3 „	27·0 „
Stickstoff	1·0 „	2·5 „
	16·7 „	29·5 „

Das kohlenstoffhaltige Mangan, wie man es durch Reduction seines Oxydes durch Kohle im Kalktiegel erhält, absorbirt, wenn man es im Wasserstoffstrome auf Rothgluth erhitzt, eine größere Menge dieses Gases, als Eisen von gleichem Kohlenstoffgehalte. Mangan erhöht nach diesen Beobachtungen die Fähigkeit des Eisens, Wasserstoff zu absorbiren, verringert aber dessen Absorptionskraft für Kohlenoxyd.

Arth. Warner (1) reinigt *Roheisen*, indem Er dasselbe in geschmolzenem Zustande auf ein Gemisch von Soda und Kalk wirken läfst. (Für je 1 Proc. zu entfernenden Siliciums 20 kg Soda und die gleiche Menge von Kalk auf 1 Tonne Eisen). Die schmelzende Soda vertheilt den Kalk, dieser kommt in innige Berührung mit dem Eisen und entzieht ihm das Silicium und den Schwefel. Die energische Reaction dauert 20 bis 30 Minuten, sodann sammeln sich über dem Eisen zwei Schlackenschichten, Silicate und Sulfide, unter denen das Eisen abgestochen wird. Dasselbe enthält nur 0·04 Proc. Schwefel und 0·10 bis 0·14 Proc. Silicium.

Nach einer späteren Mittheilung von E. Rigo (2) sucht Warner die Entfernung von Silicium und Schwefel durch verschiedene Gemische von Soda und unschmelzbaren Substanzen zu erreichen. Er verwendet : 2 Gewichtstheile Soda und 3 Th. Eisenoxyd (auf jede Tonne Eisen und für jedes Procent Silicium sind 40 kg des Gemsiches erforderlich); 1 Th. Soda und 2 Th. Manganoxyd (pro $^1/_{100}$ Silicium in 1 Tonne Eisen

(1) Engineering 1875, 132 in Dingl. pol. J. **216**, 490. — (2) Revue univers. des Mines u. s. w. 1875, 218 in Dingl. pol. J. **219**, 125.

sind 40 kg dieses Zuschlages nöthig); 3 Th. Soda und 2 Th. zu Staub gelöschter Kalk (pro Tonne Eisen und $^1/_{100}$ Silicium gebraucht man 38·5 kg dieses Gemenges); 1 Th. Soda und 2 Th. Flufsspath sollen zuweilen sehr günstig wirken.

R. Mallet (1) hat die Behauptung aufgestellt, das Gufseisen dehne sich beim Erstarren nicht aus. Dieser Angabe gegenüber weist A. Ledebur (2) auf folgenden einfachen Versuch hin, durch den man sich leicht von der *Ausdehnung des Gufseisens beim Erstarren* überzeugen kann. Man giefst ein Laufrad mit harter Laufbahn in gewöhnlicher Weise in eine Schale. Statt aber diese Schale aus einem Stück herzustellen, läfst man sie aus zwei durch eine Feder zusammengehaltenen Theilen bestehen. Im Momente des Festwerdens dehnt sich nun das Eisen so stark aus, dafs die beiden Theile der Form sich um einige Millimeter weit von einander entfernen, so dafs das rothglühende Metall durch den Spalt hervorsieht. Beim nachherigen Erkalten zieht sich die Form wieder zusammen, der Spalt schliefst sich.

W. F. Exner (3) behandelte in einem Vortrage Seine Ansichten über ein *System der vergleichenden mechanischen Technologie*. Er richtet Seine Aufmerksamkeit in den vorliegenden Aufsätzen auf den Giefsereibetrieb. Näher auf diesen Gegenstand einzugehen ist hier nicht der Ort.

Nach Le Chatellier (4) fabricirt man in der Gegend von Lüttich *aus phosphorhaltigem Roheisen Feinkorneisen*, indem man dafür sorgt, dafs das Roheisen manganhaltig wird. Man versetzt dazu die phosphorhaltigen Erze mit Erzen aus Nassau, welche neben 33 Proc. Eisen 12 Proc. Mangan enthalten. Damit das Mangan in das Eisen eingeht (5) verwendet man dreiförmige Hochöfen von 16 bis 17 m Höhe, mit 2 bis 2·2 m hohem, 1·6 m weitem Gestelle, 3·5 m weiter Gicht und 4·8 m weitem Kohlensack. Das hohe Gestell mit geraden Wänden

(1) Engineer, September 1874, 197. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1875, 176 in Dingl. pol. J. **217**, 244. — (3) Dingl. pol. J. **215**, 171, 272, 368. — (4) Ann. Min. [7] **6**, 216; Berg. Hütt. Ztg. 1875, 78; Dingl. pol. J. **216**, 342. — (5) Vgl. auch Jahresber. f. 1872, 958.

trägt zur Temperatursteigerung für die Manganreduction bei. Sodann mufs der Beschickung mehr Kalk zugesetzt werden, als bei der Erzeugung von gewöhnlichem Frischroheisen. Kalk scheidet aus den Schlacken das Manganoxydul ab. Endlich mufs dafür gesorgt werden, dafs durch verminderte Windpressung (10 bis 14 cm) langsamer Ofengang eintritt. Windtemperatur 240°; Coaks sollen porös sein. In Grevignée z. B. erbläst man manganhaltiges Eisen aus 1000 kg Coaks, 500 kg Kalk, 1500 kg gewöhnlichem und 500 kg Manganerz. Man erzeugt drei Sorten von manganhaltigem Roheisen. Die erste enthält mehr als 6 Proc. Mangan und besitzt kleine spiegelnde Flächen. Die zweite, mit 3 bis 6 Proc. Mangan hat kleine, kaum zu erkennende Facetten. Endlich die dritte mit weniger als 3 Proc. Mangan erscheint fleckig, ohne Facetten. Die erfolgende Schlacke ist aufsen braun-, im Inneren grün. Sie enthält 1/3 bis 1/2 des im Erz vorhandenen Mangans.

Analysen derartigen Roheisens :

	a	b	c	d	e	f	g	h
Kohlenstoff	3·5	—	—	6·29	2·25	2·12	—	—
Silicium .	1·0	0·60	0·44	0·70	0·98	0·97	0·213	0·376
Schwefel	—	nicht bestimmt		—	0·009	0·05	0·04	—
Phosphor	1·6	1·09	1·46	—	1·20	0·52	1·84	2·804
Mangan	2 bis 3	3·04	1·60	5·27	2·65	2·78	0·279	—
Kupfer	—	—	—	—	0·03	—	—	—

a Grevignée, b bis d Ougrée, e und f Dolhain, g und h Espérance.

Schlackenanalysen :

	a	b	c	d
Kieselsäure	32·75	35·00	39·00	38·00
Kalk	36·00	45·00	40·00	41·00
Magnesia	9·77	—	—	—
Thonerde	17·82	13·00	12·00	14·60
Eisenoxydul	0·98	3·76	2·17	2·17
Manganoxydul	1·21	0·50	2·00	1·50
Schwefel	0·74	0·59	—	0·45
Phosphorsäure	←	0·36	1·625	0·20

a kalk- u. magnesiareiche Schlacke von Eisen mit 6 Proc. Mangan; die Schlacke zerfällt. b bis d Schlacke von Espérance.

Wenn das Manganeisen nicht über 5 Proc. Mangan enthält, kann es für sich verfrischt werden, gewöhnlich aber wird es gattirt mit Weifseisen, welches weniger als 1 Proc. Phosphor enthält. Z. B. 175 kg Spiegeleisen mit 7 Proc. Mangan und 50 kg Weifseisen, oder 50 kg Spiegeleisen mit 12 Proc. Mangan und 175 kg Weifseisen sind passende Mischungen. Man arbeitet bei hoher Temperatur so langsam, dafs in 12 Stunden nur 4 Chargen mit 900 kg Roheisen gefrischt werden. Der Eisenverlust beträgt 5 Proc.; auf 1 Th. Feinkorneisen ist 1 Th. Steinkohlen erforderlich. Das Mangan wirkt nach Chatellier vorzugsweise dadurch günstig, dafs es leichtflüssige Schlacken liefert. Durch die stark basischen Eigenschaften des Manganoxyduls soll auch die Bildung von Säuren aus den Verunreinigungen des Eisens befördert werden.

Rogers (1) hat durch Anwendung von *Gebläseluft beim Puddeln* günstige Resultate erzielt in Bezug auf die Qualität des Eisens, dagegen wurde kein wesentlicher Vortheil erreicht in Rücksicht auf das Ausbringen und den Zeitaufwand.

H. Wurtz (2) beschreibt einen von C. J. Eames erfundenen *Ofen zum Erhitzen von Eisen* vor dem Auswalzen, der *mit Petroleum geheizt* wird. Das Petroleum wird in einem geeigneten Apparate in dünner Schicht einem Strome von überhitzten Wasserdämpfen ausgesetzt. Das so erzeugte Petroleumgas wurde in gewöhnlicher Weise zum Heizen des Schweifsofens angewendet.

J. v. Ehrenwerth (3) schlägt vor, das *mechanische Puddeln* so durchzuführen, dafs man das erzeugte Product in geschmolzenem Zustande hat und also giefsen kann. Er hält für diesen Zweck besonders den Ofen von Pernot (4) für geeignet. Die Temperatur müfste natürlich höher gehalten werden, als jetzt üblich, man könnte aber auch bei höherer Temperatur das Puddeln ermöglichen durch Zuführung von Eisenoxyd oder

(1) Engineer, September 1875, 186 in Dingl. pol. J. 218, 371. — (2) Am. Chemist 6, 94. — (3) Oesterr. Zeitschr. f. Berg.-Hüttenwesen 1875, 346 in Dingl. pol. J. J. 218, 278. — (4) Jahresber. f. 1874, 1085.

anderen garenden Zuschlägen zu der Schlacke. Da unter diesen Umständen die Bildung der Luppen im Ofen nicht vorgenommen wird, könnte man die eingetragene Menge Eisen leicht auf 70 bis 80 Ctr. bringen, also wirkliche Massenproduction erreichen.

Raymond (1) empfiehlt, *manganreiches Spiegeleisen an Stelle von Ferromangan beim Bessemern* von phosphorhaltigem Roheisen zu verwenden. Das Spiegeleisen mufs zu diesem Zwecke nach Art der Glühstahlbereitung in eisernen Kästen anhaltend geglüht werden. Die Veränderung, welche das Roheisen durch das Glühen erleidet, ergiebt sich aus folgenden Zahlen :

	a	b	c	d	e	f
	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht	ungeglüht	geglüht
Kohlenstoff	3·016	0·499	3·430	0·100	3·48	0·100
Mangan	11·636	10·698	0·529	0·525	0·585	0·575
Silicium	—	—	0·445	0·449	0·585	0·614
Schwefel	—	—	0·059	0·083	0·105	0·162
Phosphor	0·079	0·055	0·315	0·315	0·280	0·295

a und b Spiegeleisen, c und d, sowie e und f gewöhnliches Roheisen.

P. Tunner (2) spricht Seine Ansicht aus über die Verwendung *kieselreichen Roheisens bei dem Bessemerprocefs.* Er giebt zu, dafs ein Siliciumgehalt des Roheisens in Folge der Temperatursteigerung beim Bessemern den Stahlprocefs bedeutend erleichtert, macht aber darauf aufmerksam, dafs es kaum möglich sei, aus siliciumhaltigem Roheisen einen siliciumfreien Stahl zu erzeugen. Soll das Product in ungehärtetem Zustande verwendet werden, so ist ein Siliciumgehalt nicht schädlich. Das Härten des Stahles wird aber durch einen Siliciumgehalt

(1) Engineering and Mining Journal 1875, Nr. 20; Berg. Hütt. Ztg. 1875, 230; Dingl. pol. J. 217, 249. — (2) Zeitschr. des berg. hütt. Vereins für Kärnthen 1875, 33 in Dingl. pol. J. 215, 507.

desselben erschwert. Für Werkzeuge und dergleichen Gegenstände darf daher nie siliciumhaltiges Eisen verbessemert werden, man thut am besten Werkzeugstahl durch Tiegelgufs herzustellen.

H. Schwarz (1) theilt mit, dafs in *Bessemerhütten* zuweilen bei sehr hoher Temperatur die Erscheinungen, welche die Beendigung des Processes anzeigen, auftreten, ohne dafs doch die Oxydation des Kohlenstoffs schon vollständig erreicht ist. Kippt man die Birne um, um eine Schlackenprobe zu nehmen, so beginnt nach dem Aufrichten des Converters die Oxydation wieder. Schwarz sucht diese Erscheinungen so zu erklären, dafs Er annimmt, es werde bei zu bedeutender Steigerung der Temperatur der Wärmegrad erreicht, bei dem eine Dissociation der Kohlensäure eintrete. Der Sauerstoff der Luft geht dann unabsorbirt durch das Eisen und die Schlacke. Durch das Umkippen der Birne wird die Temperatur hinreichend erniedrigt, um die Oxydation des Kohlenstoffs wieder eintreten zu lassen.

Deby (2) theilt Folgendes über *Bessemerstahl in Seraing* mit. Das aus algierischen und spanischen Erzen bereitete Roheisen enthält 2·25 Proc. Silicium, 4·5 Proc. Kohlenstoff, 0·04 Schwefel, 0·06 Phosphor, 3·75 Mangan und 89·4 Eisen. Auf 100 Roheisen verbraucht man 110 Coaks. Bei einer Windtemperatur von 600° gehen $^2/_3$ des Mangangehaltes der Beschickung in das Eisen. Kalkzuschlag beträgt 23·5 Proc. Die Ausbeute ist 49 Proc. Im Converter dauert das Frischen 18 bis 22 Minuten. Etwa mitten in der Entkohlung fügt man 10 bis 25 Proc. Schienenenden zu und zuletzt Spiegeleisen. Spektroskop, Schlackenfarbe und Geschmeidigkeit des Metalls dienen als Probe für den Verlauf des Processes. Citronengelbe Farbe der Schlacke entspricht einem Stahl mit 0·75 oder mehr Proc. Kohlenstoff, orangegelb 0·60, hellbraun 0·45, dunkelbraun 0·30, bläulichschwarz 0·15 Proc. Kohlenstoff. Aus den Ingots werden Schienen er-

(1) Dingl. pol. J. 218, 211. — (2) Berg. Hütt. Ztg. 1875, 248 in Dingl. pol. J. 217, 154.

walzt, zu deren Darstellung aus dem Erze 36 Stunden erforderlich sind.

Die im vorigen Jahresbericht (1) mitgetheilte Untersuchung über die Bildung von *Stahl* durch Cementation schildert Boussingault (2) in einer ausführlichen Abhandlung.

Durassier (3) bespricht Methoden zur *Prüfung des Stahls*, einen Auszug erlaubt die Abhandlung nicht.

Trève und Durassier (4) studirten das Verhältniſs zwischen der *Zusammensetzung, der Art der Härtung und der Fähigkeit magnetisch zu werden bei Stahl.* Die Art der Härtung hat wenig Einfluſs auf die Fähigkeit des Stahles, magnetisch zu werden. Der Stahl verhielt sich nahezu gleich in dieser Beziehung, wenn er von etwa 770 bis 800° durch Wasser von 10°, oder Wasser von 100°, oder Oel von 10° abgekühlt wurde; das Abschrecken mit Wasser bietet vielleicht einen geringen Vortheil. Das magnetische Maximum fällt zusammen mit dem Maximalkohlenstoffgehalt des Stahles; Stahl mit 1 bis 1·15 Proc. Kohlenstoff wird am stärksten magnetisch. Uebrigens bedingt eine Steigerung des Kohlenstoffgehalts über 0·5 Proc. nur noch eine geringe Steigerung des Magnetismus, dagegen wird die Bearbeitung des Stahls durch den hohen Kohlenstoffgehalt sehr erschwert. Für magneto-elektrische Maschinen wird man daher weicheren Stahl vorziehen.

Thieblemont (5) lieferte eine Schilderung der in neuerer Zeit gemachten Fortschritte bei der *Erzeugung von Stabeisen und Stahl aus phosphorhaltigem Roheisen.* Aus diesen Betrachtungen geht unter anderem namentlich hervor, daſs die mechanische Bearbeitung bei der Fabrikation von phosphorhaltigem Stahl eine hervorragende Bedeutung besitzt.

Ad. Greiner (6) spricht über *phosphorhaltigen Stahl.* Er schildert zunächst das Verfahren, nach dem der Bessemerproceſs

(1) Jahresber. f. 1874, 1088. — (2) Ann. chim. phys. [5] **5**, 145. — (3) Ann. chim. phys. [5] **5**, 273. — (4) Ann. chim. phys. [5] **5**, 266. — (5) Iron 1875, Juni, 746 in Dingl. pol. J. **218**, 433. — (6) Rev. univers. 1874, **35**, 623 in Dingl. pol. J. **217**, 33.

in Königin-Marien-Hütte in Kainsdorf bei Zwickau und in Max-Hütte bei Schwandorf (Bayern) durchgeführt wird. Das in Zwickau verwendete Roheisen enthält durchschnittlich 2·5 Proc. Silicium, 0·04 Schwefel, 0·10 bis 0·12 Phosphor, 2·6 bis 4·0 Mangan und 3·5 Kohlenstoff. Das Roheisen der Maxhütte enthält im Minimum 0·10 Proc. Phosphor und etwa 4·0 Proc. Kohlenstoff. Beim Umschmelzen im Cupolofen nehmen diese Roheisensorten noch mehr Phosphor auf aus der Asche der Coaks, dessen Menge z. B. auf der Maxhütte 0·33 bis 0·40 Proc. betragen kann. Die Reaction zwischen Luftstrom und Metall ist im Converter sehr heftig, die Gefäſsöfen werden daher höher als gewöhnlich gemacht, um ein Herausschleudern von Schlacken aus dem Converter zu verhindern. Die Beendigung des Stahlbildungsprocesses läſst sich so scharf erkennen, daſs ein nachträglicher Zusatz von Spiegeleisen nicht nothwendig erscheint. Das Spektroskop giebt zunächst Anhaltspunkte. Wenn alle Absorptionslinien verschwunden und das Spektrum continuirlich geworden ist, bläst man noch 1 bis 2 Minuten lang Luft in das Metall ein. Sodann werden Spieſsproben genommen. Man betrachtet die Farbe der an einer Eisenstange, die man in das Metallbad eingetaucht hat, haftenden Schlacke und prüft die von derselben eingeschlossenen Metallkügelchen auf einem Ambos auf ihre Härte. Erscheint die Schlacke auf ihrer Auſsenseite schwarz, so ist der Stahl sehr weich, braune Färbung deutet auf weichen Stahl, orange auf halbharten, dunkelgelb auf harten Stahl. Von weichem Stahl läſst sich ein Kügelchen zu einer Scheibe aushämmern, welches keine Kantenrisse besitzt, je härter der Stahl ist, um so tiefer sind die Risse in den Scheiben. Von dem dünnflüssigen manganhaltigen Stahl bekommt man bei 10 Proc. Abbrand in zwei Convertern von je 5 Tonnen Inhalt in 24 Stunden und in 14 Abstichen 63 Tonnen. Dieser Stahl enthält 0·4 bis 0·70 Proc. Silicium, 0·06 Schwefel, 0·10 bis 0·15 Phosphor, 0·40 bis 0·70 Mangan und etwa 0·15 Kohlenstoff. Man sieht also, daſs Phosphorstahl so viel als möglich von Kohlenstoff befreit sein muſs. Enthält der Stahl über 0·20 Proc. Phosphor, so wird er zu spröde. Der Phosphorstahl wird vor-

zugsweise zur Herstellung von Schienenköpfen benutzt. Man bringt in den Fufs der Schienen sehniges Eisen und zwischen Kopf und Fufs phosphorhaltiges Grobkorneisen. — Phosphor macht den Stahl kaltbrüchig und vermindert seine Dehnung, wenn es einer Zug- oder Biegungsbelastung ausgesetzt wird. Während guter, 0·45 bis 0·60 Proc. Kohlenstoff enthaltender Stahl sich um 9 bis 10 Proc. seiner Länge vor dem Zerreifsen ausdehnt, verlängert er sich bei 0·25 bis 0·38 Proc. Phosphorgehalt nur um 3 bis 4 Proc. seiner Länge. Ein Stahl, der aus Roheisen von 0·69 Proc. Phosphorgehalt erblasen war, war spröde wie Glas. Ein Mangangehalt hebt diese unangenehmen Eigenschaften des Stahls theilweise auf. Dieses Metall beseitigt aus dem entkohlten Bade das vorhandene Eisenoxyd, macht es dadurch schweifsbar und giebt ihm seine Dehnbarkeit wieder.

F. Gautier (1) bespricht die Herstellung von *phosphorhaltigem Stahl.* Er weist darauf hin, dafs der Phosphor auf harten Stahl einen viel schädlicheren Einflufs ausübt, als auf weichen Stahl, und dafs es daher bei der Verarbeitung von phosphorhaltigem Roheisen auf Stahl darauf ankomme, den Kohlenstoff so viel als möglich zu entfernen, einen sehr weichen Stahl herzustellen. Je weniger Kohlenstoff der Stahl enthält, um so mehr Phosphor darf er enthalten.

W. Kent (2) spricht über die *rasche Zerstörung des Eisens an Eisenbahnbrücken.*. Die Thatsache, dafs das Eisen an solchen Theilen von Eisenbahnbrücken, die von dem Rauch und dem Dampf der Locomotiven getroffen werden, rasch zerstört wird, führte Kent dazu, nach der Ursache dieser Erscheinung zu suchen. Ein in der angedeuteten Weise entstandener Rost enthielt in Wasser löslich Eisen, Ammoniak, Schwefelsäure, schweflige Säure und Chlor. Die Lösung reagirte neutral. Ein directer Versuch zeigte, dafs der Rost reich an Kohlensäure war. Calvert (3) hat früher nachgewiesen, dafs Kohlensäure bei Gegen-

(1) Revue universelle **36** in Am. Chemist **6**, 56. — (2) Journ. of the Franklin Inst., Juni 1875, 437 in Dingl. pol. J. **216**, 257. — (3) Jahresber. f. 1870, 337.

wart von Wasser, so wie auch höchst verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure Eisen stark angreifen. Kent überzeugte sich durch directe Versuche, dafs sowohl von Rost bedecktes, als auch rein metallisches Eisen mit Wasser befeuchtet von schwefliger Säure stark angefressen wird. Der Gehalt des Locomotivrauchs an schwefliger Säure wird also die Zerstörung an Eisen besonders befördern.

Sauvage (1) führt unter dem Namen „*Neogen*" eine neue silberähnliche Legirung in die Technik ein, welche enthält : Kupfer 58 Proc., Zink 27, Nickel 12, Zinn 2, Aluminium 0·5, Wismuth 0·5. Die einzelnen Metalle werden für sich geschmolzen und sehr sorgfältig zusammengerührt.

Nach Uhlenhuth (2) besitzt die von Rompel und Comp. in Homburg v. d. H. unter dem Namen „*Dysiot*" in den Handel gebrachte, als Lagermetall verwendete Legirung folgende Zusammensetzung : Kupfer 62·30 Proc., Blei 17·75, Zinn 10·42, Zink 9·20, Eisenspuren. Die Legirung ist nicht ganz homogen. Man kann sie herstellen durch Zusammenschmelzen von 62 Kupfer, 18 Blei, 10 Zinn und 10 Zink.

H. Schwarz (3) ist der Ansicht, dafs beim *Mattätzen und Blankbrennen des Messings* die graue Farbe des matten und die glänzende gelbe Erscheinung des blanken Messings wesentlich optischen Grund besitze. Das matte Messing zeigt unter dem Mikroskop seine Oberfläche mit scharfkantigen Krystallen besetzt, die auch auf dem blanken Messing noch zu beobachten sind, die hier aber an den Kanten abgerundet erscheinen. — Wenn die Metallfläche nach dem Blankbeizen feucht der Luft dargeboten wird, färbt sie sich in Folge von Kupferoxydulbildung dunkel. Durch concentrirte Kochsalzlösung läfst sich dieser dünne Ueberzug leicht beseitigen, es bildet sich dann Kupferchlorür, das in der überschüssigen Kochsalzlösung sich auflöst.

(1) Aus deutsche Industriezeitung in Dingl. pol. J. **215**, 377. — (2) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingen. 1875, 376 in Dingl. pol. J. **217**, 154. — (3) Dingl. pol. J. **218**, 214.

Flight (1) fand an einigen *antiken Bronzen* folgende Zusammensetzung :

	I	II	III	IV
Eisen	1·322	0·729	0·384	0·476
Kupfer	97·226	93·398	99·470	88·771
Kobalt	—	—	—	0·304
Nickel	—	0·158	0·084	Spur
Gold	0·279	0·305	—	—
Blei	0·076	—	—	1·504
Zinn	Spur	—	—	8·508
Arsen	1·348	Spur	Spur	—
Schwefel	—	0·305	—	—
Phosphor	Spur	Spur	Spur	Spur.

I bis III sind aus Cyprus stammende Speerenden, IV ist ein Bruchstück von einem Dolch.

Maumené (2) analysirte *japanische Bronzen* mit folgenden Resultaten :

	1	2	3	4
Kupfer	86·38	80·91	88·70	92·07
Zinn	1·94	7·55	2·58	1·04
Antimon	1·61	0·44	0·10	—
Blei	5·68	5·33	3·54	—
Zink	3·36	3·08	3·71	2·65
Eisen	0·67	1·43	1·07	3·64
Mangan	—	Spuren	—	—
Kieselsäure	0·10	0·16	0·09	0·04
Schwefel	—	0·31	—	—
Verlust	0·26	0·79	0·21	0·56.

Die Stücke sind 5 bis 12 mm dick, zeigen körnige Textur, sind gegen innen blasig, auf der äufseren Seite aber glatt, füllen die Form gut aus. Die Legirungen sind wahrscheinlich nicht aus den Metallen gemischt, sondern aus Mineralien direct gewonnen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1461; Dingl. pol. J. 216, 88. — (2) Compt. rend. 80, 1009 in Dingl. pol. J. 218, 274.

H. Schwarz (1) vermeidet die Phosphorverluste, welche bei der jetzt üblichen Methode der Darstellung von *Phosphorkupfer* (für Phosphorbronze), bei der Phosphor, dessen Entzündbarkeit durch Eintauchen in Kupfervitriollösung vermindert ist, direct in das geschmolzene Kupfer gebracht wird, dadurch, dafs Er den Phosphor erst bei höherer Temperatur im Tiegel erzeugt. Ein Gemisch von 14 Th. Kieselsäure, 18 Th. Knochenasche, 4 Th. Kohlenpulver, 4 Th. Soda und 4 Th. Glaspulver, das mit etwas Gummiwasser angerührt wurde, benutzt Er zum Auskleiden der Tiegel, in denen bei aufgekittetem Deckel das granulirte Kupfer eingeschmolzen wird. Dasselbe enthielt nachher 0·5 bis 3·25 Proc. Phosphor.

Bauschinger und Stölzel untersuchten zwei Proben von *Phosphorbronze* (2). Die Zusammensetzung der Proben war folgende :

	I	II
Kupfer	93·68	94·11
Zinn	5·88	5·15
Phosphor	0·17	0·21
Zink	0·34	0·28
	100·02	99·75.

Diese beiden aus der Fabrik von Höper und Comp. in Iserlohn stammenden Bronzen zeigten folgende mechanische Eigenschaften : I besafs an der Elasticitätsgrenze eine Zugfertigkeit von 4·6 kg, an der Bruchgrenze 20·7 kg pro 1 qmm. Der Bruchquerschnitt war 82 Proc. des ursprünglichen, die Verlängerung betrug 12·8 Proc. der ursprünglichen Länge; II besafs an der Elasticitätsgrenze eine Zugfertigkeit von 13·65 kg, an der Bruchgrenze 33·00 kg pro 1 qmm. Der Bruchquerschnitt war 98 Proc. des urspünglichen, die Verlängerung 0·5 Proc. der ursprünglichen Länge. Die beiden Proben zeigten sich auf der Bruchfläche nicht homogen. Nach den mitgetheilten Resultaten besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Phosphorbronze

(1) Dingl. pol. J. **218**, 58. — (2) Bayerische Industrie- und Gewerbeblatt 1875, 247 in Dingl. pol. J. **219**, 372.

und guter gewöhnlicher Bronze nicht. Die Zusammensetzung der Phosphorbronze ist ungemein verschieden. So ergaben frühere Analysen :

	I	II	III
Kupfer	90·86	94·71	90·34
Zinn	8·56	4·88	8·99
Phosphor	0·19	0·55	0·76.

I für Hochofenform, II für Lager, beide nach Stöckmann, III ist analysirt von Bender.

A. Polain (1) dagegen kommt durch die Resultate von Schiefsversuchen zu dem Ausspruch, dafs die Phosphorbronze ein Metall sei, welches die gröfste Beachtung verdiene, welches sich vor der gewöhnlichen Bronze in Geschützröhren auszeichne durch geringeres Verbleien, grössere Härte und Elasticität, Beständigkeit aller Mafse bei gewöhnlichen Dimensionen und Ladungen, gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen die nachtheiligen Wirkungen der Verbrennungsproducte des Pulvers. Die Phosphorbronze besitzt nach Ihm eine solche Zähigkeit, dafs selbst beträchtliche Formentstellungen entstehen können, ohne dafs ein plötzliches Zerspringen des Geschützes zu befürchten wäre. Nach Polain eignet sich die Phosphorbronze vorzüglich zur Herstellung von Metallpatronen für Kriegswaffen, zu Windformen für Hochöfen, zu Getrieben und Lagern für Walzwerke, Zahnrädern, Transmissionswellen, zu Achsenlagern für Eisenbahnmaterial, zu Pumpen, hydraulischen Pressen, Schiffsschrauben, Schiffsbeschlägen, zu Förderseilen für Bergwerke, zu Telegraphendrähten, zu Schnallen für Pferdegeschirr u. s. w. Phosphorbronze kann man nach Polain unter Anwendung von zwei Bunsen'schen Elementen verplatiniren mit einer von den folgenden beiden Lösungen, von denen die erste eine matte, die zweite eine glänzende Platinschicht auf der polirten Bronze hervorbringt. Erste Methode : Man löst 10 g Platin in Königswasser, verdampft die Lösung bis zu Syrupconsistenz, löst den Rückstand in 2 l Wasser, fügt 150 g Ammoniumphosphat zu,

(1) Revue univers. 1874, 35, 595.

versetzt die trübe Flüssigkeit mit 500 g Natriumphosphat und erwärmt gelinde, bis der Niederschlag gelöst ist und die Flüssigkeit eine saure Reaction zeigt. Zweite Methode: Man dampft die Lösung von 10 g Platin in Königswasser zu Syrupconsistenz ein, löst den Rückstand in 2 bis 3 l Wasser, fügt 20 g Aetzkali und 40 g Oxalsäure zu und erwärmt 5 bis 6 Stunden lang auf 60 bis 80°. Ist die zuerst trübe Lösung dadurch nahezu klar geworden, so fügt man noch so viel Aetzkali zu, dafs die Flüssigkeit gerade eben alkalisch reagirt. Nach dem Filtriren ist das Bad zum Verplatiniren bereit.

Anschliefsend an einen von R. v. Uchatius (1) gehaltenen Vortrag wird in Dingler's pol. J. über die *Stahlbronze* referirt. Der Grundgedanke, auf welchem die Erzeugung der Stahlbronze beruht, ist die Thatsache, dafs die Metalle durch Beanspruchung über ihre Elasticitätsgrenze, somit bei bleibender Formveränderung eine Erhöhung ihrer Härte und Festigkeit erfahren. Uchatius stellt nun in dieser Weise gehärtete Bronze dar, indem Er sie unter rascher Abkühlung giefst und sodann die ausgebohrten Rohre in kaltem Zustande auftreibt. Die von Uchatius gewählte Bronze erreichte ihre Elasticitätsgrenze schon bei einer Belastung mit 4 kg pro 1 qmm und läfst nur eine elastische Ausdehnung von 0·4 pro Mille zu. Hat dieselbe aber eine bleibende Streckung von 0·004 ihrer Länge erfahren, so steigt ihre Elasticitätsgrenze auf 17 kg und die elastische Streckung auf nahezu 2 pro Mille. Die Bohrung der neuen Geschütze von 87 mm Weite braucht man also nur um 0·004 . 87 = 0·348 mm aufzutreiben, um den elastischen Widerstand schon auf das Vierfache zu erhöhen. Dieser Bearbeitung war am fähigsten eine Bronze mit 8 Proc. Zinngehalt. Diese Bronze wird in gufseisernen Coquillen gegossen, in denen ein Kern aus geschmiedetem Kupfer von 60 mm Stärke senkrecht aufgestellt ist. Alle anderen Methoden der Innenkühlung durch Röhren, in denen Wasser oder Luft circulirte, durch Bronzecycinder u. s. w. führten

(1) Dingl. pol. J. 217, 122.

zu schlechten Resultaten. Die gegossenen Rohre werden von aufsen abgedreht, im Inneren aber ausgebohrt bis auf 80 mm Weite. Die Erweiterung auf 87 mm wird erreicht durch Eintreiben von Stahlkolben mit Hülfe von hydraulischen Pressen. Mehrere solcher Stahlkolben werden nach einander durch das Rohr geprefst, der zweite ist vom ersten nur 2 mm im Durchmesser verschieden, die übrigen aber bedingen eine Erweiterung der Bohrung um je 0·5 mm. Während in dieser Weise der innere Durchmesser um 7 mm, also 8·75 Proc. erweitert wird, erfährt der äufsere Durchmesser an der Mündung eine Erweiterung von nur 2 Proc. Der äufsere Theil des Rohrs behält also die so sehr erwünschte Zähigkeit der natürlichen Bronze. Die von aufsen nach innen successiv zunehmende Spannung in dem fertigen Rohre giebt sich dadurch zu erkennen, dafs nach dem Durchpressen des letzten Stahlkolbens die Bohrung sich sofort wieder um 4 pro Mille verkleinert. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man einen schwachen Ring vom äufsersten Rande des Rohres absticht. Noch ehe das Messer den letzten dünnen Spahn weggenommen hat, springt der Ring von selbst herab und zeigt einen kleineren Durchmesser als das Rohr, von dem er abgestochen ist. In das ausgetriebene Rohr werden nunmehr die Züge eingeschnitten. Die Beobachtungen, welche Uchatius selbst in Bezug auf die Festigkeit, Härte u. s. w. Seiner Bronze im Vergleich mit den Eigenschaften des Gufsstahles machte, stellt Er in ausführlichen Tabellen zusammen, die hier nicht wiedergegeben werden können. Hier genügt es, die Hauptresultate zu erwähnen, welche Uchatius aus Seinen Beobachtungen folgert. Die Rohre aus Stahlbronze sind in Bezug auf ihre Haltbarkeit mit den beringten Stahlrohren zu vergleichen. Die Qualität des Metalles in den Stahlbronzegeschützen ist in jeder Schicht von der Bohrung gegen die Aufsenfläche zu eine andere, im Inneren ist das Metall fest, hart, elastisch, aufsen ist das Metall zäh. Die Elasticität im Innern, die Zähigkeit in der äufseren Schicht sind gröfser, als beim Stahl. Die elastische Spannung von aufsen gegen innen ist in den Stahlbronzerohren continuirlich durch alle Schichten hergestellt. Die neutrale

Schicht, in der der Druck von außen dem von innen das Gleichgewicht hält, liegt ganz nahe der Bohrung. Die äufseren Schichten der Stahlbronzerohre besitzen eine Zähigkeit, die 40 Proc. Streckung erträgt ohne zu reifsen. Geschütze aus Stahlbronze springen daher jedenfalls weniger leicht als beringte Stahlkanonen. Da die Stahlbronze nicht spröde ist und keine Zinnflecken besitzt, ist sie viel weniger dem Ausbrennen ausgesetzt, als die gewöhnliche Bronze und wird nicht mehr ausbrennen, als Stahlrohre. Das Ausbrennen ist nach Uchatius ein mechanischer Procefs, bei dem ähnlich wie bei Tilghman's Sandgebläse die harten Theile durch die mit unverbranntem Pulver beladenen Pulvergase mehr angegriffen werden, als die weichen. Stahlbronze ist weniger der Rostung ausgesetzt, als Gufsstahl. Es ist übrigens zu bemerken, dafs in den Kanonen von Uchatius die höchste Leistung der Bronze vorliegt, die man überhaupt erwarten kann, während dieses Stadium bei dem Gufsstahl nicht erreicht ist. Uchatius weist selbst darauf hin, dafs man durch Anwendung Seiner Methode der Herstellung aus Gufsstahl Geschützrohre fabriciren könnte, die den Stahlbronzerohren überlegen wären.

H. B. Carlington (1) bespricht die Eigenschaften von *Chromstahl*. Legirungen von Eisen und Chrom besitzen die Eigenschaften eines vorzüglichen Stahles, sie zeichnen sich vor Kohlenstoffstahl noch dadurch aus, dafs sie nicht so leicht wie letzterer verbrennen, sondern 3 bis 4 mal mehr Arbeit leisten können. Die Zugfestigkeit beträgt 9345 bis 13990 kg pro qcm. Chromstahl mufs bei Weifsgluth ausgeschmiedet werden, das Lochen desselben geschieht am besten bei einer gelinden Hitze. Das Anlassen soll bei schwacher Rothgluth geschehen. Alle aus einem massiven Stück geschmiedeten Werkzeuge müssen vor dem Anlassen vollständig erkalten, weil sie sonst sehr leicht beim Eintauchen ins Wasser springen. Der innere Theil der Stücke giebt nämlich seine Wärme sehr langsam ab. Das Adou-

(1) Engineer, Sept. 1875, 178 in Dingl. pol. J. **218**, 371.

ciren geht ebenfalls bei gleichmäſsigem Erhitzen zu einer schwachen Rothgluth am besten vor sich. Die zum Härten beste Temperatur ermittelt man in der Weise, daſs man eine Stange des Stahles glüht und längs derselben die verschiedenen Hitzegrade notirt. Sodann taucht man die Stange in kaltes Wasser und schlägt darauf einzelne Theilchen von der gehärteten Masse ab. Ueberall da, wo die Temperatur zu hoch war, ist das Korn grob, an der Stelle, welche die richtige Temperatur besaſs (schwache Rothgluth), ist der Bruch feinkörnig und etwas sehnig.

F. A. Thum (1) beschreibt das Verfahren, nach dem in England *Eisen galvanisirt* wird, in folgender Weise. Um die Eisengegenstände ganz frei von Oxyd zu bekommen, beizt man sie zunächst, wenn nöthig tagelang, mit einer Schwefelsäure, die 1 Vol. Kammersäure auf 20 bis 30 Vol. Wasser enthält, sodann taucht man das Eisen kurze Zeit in käufliche rohe Salzsäure, trocknet die Gegenstände über dem Zinkbade und taucht sie so lange in dünnflüssiges Zink ein, bis sie die Temperatur des Zinks angenommen haben. Schlieſslich läſst man das Zink möglichst vom Eisen in das Bad zurückflieſsen. Beim längeren Berühren des Eisens mit dem Zink bildet sich eine Legirung der beiden Metalle von 4 bis 5 Proc. Eisengehalt. Dieselbe ist viel schwerer schmelzbar als Zink und sammelt sich am Boden des Zinkbades an. Sie kann ausgeschöpft werden und kommt als „Hartzink“ in den Handel. — In einer späteren Bemerkung (2) weist die Redaction von Dingler's polyt. Journ. darauf hin, daſs nicht Crowfurd, wie Thum angegeben, der Erfinder des Galvanisirens sei, sondern daſs Malouin schon 1742 Eisen mit Zink überzogen habe, daſs dann Sorel 1838 für dieses Verfahren in Frankreich, Crowfurd später in England ein Patent nahmen.

(1) Berg. Hütt. Ztg. 1875, 19 in Dingl. pol. J. 216, 339. — (2) Dingl. pol. J. 216, 376.

E. Kopp (1) gab folgende Methoden an zur *Gewinnung von Zinn von Weifsblechabfällen.* Das erste Verfahren besteht darin, dafs die Blechabfälle mit Aetznatronlösung zum Sieden der letzteren erhitzt und dann portionenweise Bleiglätte in die Kessel eingetragen wird. Nach der Gleichung :



$$Sn + 2\,NaHO + 2\,PbO = Na_2SnO_3 + 2\,Pb + H_2O$$

wird das Zinn gelöst, Blei gefällt. Wenn man dafür sorgt, dafs die Lösung schliefslich noch einen geringen Gehalt an Bleioxyd besitzt, kann man alles Zinn von dem Eisen lösen. Das rückständige Gemisch von Eisen und schwammigem Blei wird geschlämmt und das dabei isolirte Blei in Eisenschalen wieder oxydirt. Die bleihaltige Lösung von Natriumstannat bringt man zuletzt auf frische Weifsblechabfälle und reinigt sie dadurch vollständig von Blei. Sie wird eingedampft und das Stannat an Färbereien verkauft. — Ein zweites Verfahren läfst die Weifsblechabfälle in Salzsäure lösen und darauf das Zinn durch Zink metallisch oder durch Calciumcarbonat als Zinnoxyd fällen. — Die dritte Methode beruht darauf, dafs Zinn von Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur als Zinnchlorid verflüchtigt wird, während Eisen dabei unverändert bleibt.

Wiley (2) *verzinnt Eisenstifte,* indem Er Zinkchlorid mit einer gröfseren Menge Oel verreibt, in einem oscillirenden Topfe erhitzt, dann die Eisenstifte und die nöthige Menge Zinn in den Topf bringt. Nach einigen Secunden zieht man die verzinnten Stifte mit Hülfe eines Drahtnetzes heraus und wirft sie in Wasser.

Friedr. Kick (3) veröffentlichte *Studien über Galvanoplastik,* die in Dingler's Journal auszüglich mitgetheilt werden. Näher auf dieselben einzugehen erscheint jetzt um so weniger nöthig, als durch die Abhandlung von Kick eine Polemik zwischen Ihm und H. Meidinger (4) entstand, deren Endergebnifs erst im nächsten Jahresbericht mitgetheilt werden kann.

(1) Am. Chemist **5**, 292. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1465; Dingl. pol. J. **215**, 185. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 1. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 465.

Delatot (1) setzt, um *direct versilber- und vergoldbaren Eisen* zu erhalten, 1000 Theilen Roheisen 12 Th. Nickel und 0·5 Th. Mangan zu. Gegenstände aus solchem Eisen braucht man nur mit Kalkmilch abzuspülen, ehe man sie in folgende Bäder bringt :

Goldbad :		Silberbad :	
Wasser	100 Pfd.	Wasser	100 Pfd.
Natriumdicarbonat .	$4^1/_2$ „	Natriumdicarbonat . .	2 „
Natriumpyrophosphat	$1^1/_2$ „	Chlorsilber (oder Silbernitrat)	2 Unzen
Goldchlorid	$^1/_4$ Unze	Cyankalium	6 „
Cyannatrium . . .	1 Unze	Blausäure	10 Tropfen
Blausäure	2 Tropfen		

Nach Hesz (2) besteht das von Plazanet angewendete Bad zum Vernickeln aus 87·5 g Nickelsulfat, 20 g Ammoniumsulfat, 17·5 g Citronensäure und 2 l Wasser. — Nach Boden (3) erhält man ein in Frankreich übliches Nickelbad durch Lösen von 4 Th. Nickelnitrat in 4 Th. Ammoniakflüssigkeit und 150 Th. Wasser, in welchem 50 Th. Natriumdisulfit gelöst sind. Bei Anwendung eines möglichst schwachen Stromes vollzieht sich der Procefs in wenigen Minuten. Man braucht die Arbeit nicht zu unterbrechen, um durch Reinigung der Oberfläche für gehörige Dichte des Niederschlages zu sorgen, man hat nur nöthig die vernickelten Gegenstände schliefslich in Sägemehl zu trocknen.

In Dingler's pol. J. wird erwähnt (4), dafs die früher mitgetheilte (5), von Oct. Gaudoin erfundene Methode der *Verkupferung von Eisen* vorzügliche Resultate liefere.

R. Böttger (6) giebt folgende Vorschrift zum *Verzinken von Messing und Kupfer.* Zinkstaub wird in eine concentrirte Lösung von ätzenden Alkalien eingetragen, das Gemisch einige Zeit zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit der zu

(1) Dingl. pol. J. **215**, 471. — (2) Ackermann's Gewerbeztg. in Dingl. pol. J. **217**, 256. — (3) Mittheilungen des bayerischen Gewerbemuseums in Dingl. pol. J. **217**, 256. — (4) Dingl. pol. J. **215**, 180. — (5) Jahresber. f. 1873, 1007. — (6) Jahresber. des physik. Vereins in Frankfurt am Main 1873 bis 1874 in Dingl. pol. J. **216**, 589.

verzinkende Gegenstand gebracht. Böttger macht darauf aufmerksam, dafs man von in dieser Weise verzinkten Kupferplatten mit Hülfe von Salzsäure leicht auf der einen Seite den Zinküberzug entfernen und so Elemente für die Zamboni'sche (trockene) Säule gewinnen könnte. Auch weist Er darauf hin, dafs solche Kupferplatten beim Erwärmen auf nur 120 bis 140° das Zink in sich aufnehmen und Tomback liefern. Sobald die Platten gelb geworden sind, mufs man sie durch Eintauchen in Wasser kühlen.

Zur *Färbung von Metallen* (1) wird eine Lösung von 42·5 g Natriumhyposulfit in 450 g Wasser benutzt, der man eine solche von 45·5 g Bleizucker in 225 g Wasser zusetzt. Eine solche Lösung liefert beim Erwärmen Schwefelblei, welches in dünner Schicht auf Metallen abgelagert dieselben schön färbt. Eisen wird stahlblau, Zink wird braun, Messig oder Bronze werden goldfarbig, kupferroth, carminroth, kastanienbraun, hellblau, röthlichweifs je nach der Temperatur des Bades und der Dauer der Einwirkung. — Wendet man statt Bleizucker die gleiche Menge Schwefelsäure an, so wird Bronze zuerst roth, dann grün, schliefslich prächtig grünroth. Wenn man die Metalle nach dem Erwärmen auf 100° zunächst mit einer mit Traganth verdickten Bleilösung bestreicht und dann in die obige bleihaltige Lösung bringt, so erhält man Marmorimitationen.

Weiskopf (2) benutzt zum *Schwarzfärben von Kupferlegirungen und von Silber* an der Luft zerflossenes Platinchlorid, welches vom Arbeiter mit der inneren Spitze des Daumens auf die Metallfläche gerieben wird.

Metalloïde, Säuren, Oxyde, Salze.

A. W. Hofmann's *Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts* findet sich

(1) Iron, Oct. 1874, 419 in Dingl. pol. J. 215, 93. — (2) Dingl. pol. J. 215, 470.

in englischer Uebersetzung in einer Reihe von Artikeln in den Chemical News (1).

Die in Hofmann's Bericht erwähnte Beobachtung von Schwarz, dafs bei der *Sauerstoffbereitung* aus einem Gemisch von Braunstein und Kaliumchlorat durch Verwechselung von Braunstein und Schwefelantimon heftige Explosionen eintreten könnten, bestätigt A. T. Machattie (2) durch Erfahrungen, die Er selbst und ein Apothekergehülfe zu machen Gelegenheit fanden.

Das de Haën'*sche Verfahren zur Reinigung von Kesselwasser* (3) wird sehr günstig beurtheilt (4). In Oesterreich findet dasselbe, seitdem dort Chlorbaryum billig geliefert wird, immer mehr Eingang. Ebenso liefert der Mannheimer Bezirksverein deutscher Ingenieure einen günstigen Bericht über die Wirkung des Verfahrens von de Haën.

O. Vibrans (5) theilt mit, dafs das de Haën'*sche Verfahren* in einer Tuchfabrik in Anwendung kam, in welcher die Gröfse des Vorwärmers nicht genügte zum einmaligen Füllen des Kessels mit reinem Wasser. Der Kessel wurde mit ungereinigtem Wasser beschickt und diesem dann eine etwas gröfsere als die berechnete Menge Chlorbaryum hinzugesetzt. Dieses Salz wirkte dahin, dafs der alte feste Kesselstein aus dem Kessel losgelöst wurde, aber es trat der Uebelstand ein, dafs mit dem Dampf eine solche Menge Chlorbaryum mitgerissen wurde, dafs derselbe auf mit Oel bearbeiteten Tuchen einen fest haftenden Ueberzug von ölsaurem Baryum erzeugte. Um derartigen Unannehmlichkeiten aus dem Wege zu gehen sei es sehr nothwendig, den Gehalt des Wassers an Gyps möglichst oft zu controliren. Z. B. sei der Gypsgehalt des Wassers der Saale bei Calbe seit 1858 um das Doppelte gestiegen. Während im Jahre

(1) Chem. News **31**, 203, 221, 231, 248, 255, 268, 278; **32**, 5, 11, 25, 54, 65, 78, 99, 108, 138, 153, 164, 174, 184, 202, 219, 231, 241, 255, 265, 276, 285. — (2) Chem. News **31**, 238. — (3) Dingl. pol. J. **218**, 338. — (4) Jahresber. f. 1873, 1009. — (5) Zeitschr. des Vereins f. Rübenz.-Industrie im deutschen Reiche 1875, 271; Arch. Pharm. [3] **6**, 406.

1858 100,000 Th. Wasser etwa 45 Th. festen Rückstand in Summa enthielten, betrug dessen Menge 1873 62·4 Th., 1874 im April 63, im Mai bei hohem Wasserstande 27·5, im Juni 49, im Juli 59 Th. und während der letzten drei Monate 1874 schwankte der Gehalt an festen Bestandtheilen zwischen 62 und 66 Th. in 100000 Th. Wasser.

Joh. Stingl (1) spricht über die *Wirkung fetthaltigen Speisewassers auf Dampfkessel* und die Verhütung derselben. Calciumseifen zerfallen beim Erhitzen bis zu einem gewissen Grade in freie Fettsäure und basische Seifen. Die freien Säuren zerstören das Eisen des Kessels, die basischen Seifen brennen auf dem Blech fest und verhindern die Berührung des Metalles mit dem Wasser. Auch wenn das Wasser nicht hart ist, wenn es nur wenig Kalk oder Magnesia enthält, reichen diese doch schon aus, um das in dem Speisewasser enthaltene Fett in Glycerin und Fettsäure zu spalten und so wieder die für die Kesselwand gefährlichen freien Säuren zu erzeugen. Stingl theilt mehrere Beispiele mit, aus denen die Gefährlichkeit der Anwendung des fetthaltigen Condensationswassers der Dampfmaschinen als Speisewasser der Dampfkessel deutlich hervorgeht. Es gelang Ihm, diese Wirkung zu beseitigen durch Versetzung des Wassers mit einer kleinen Menge Kalk und Abfiltriren von dem entstandenen Niederschlage. Durch diese Behandlung wird das Wasser zugleich weich und von Fett befreit. Für Hochdruckkessel wäre jedenfalls auch die Entfernung der Magnesia aus dem Wasser nöthig, da diese mit Gyps einen ungemein festen Kesselstein bildet. Gleichzeitige Anwendung von Aetzkalk und Aetznatron in richtiger Verdünnung würde hier das beste Mittel sein.

Nach C. H. Viedt (2) wird in neuerer Zeit aus Magdeburg ein Gemisch von zu Pulver gelöschtem Kalk mit 4 Proc. gepulvertem Strontianit als *Mittel gegen Kesselstein* angepriesen.

(1) Dingl. pol. J. **215**, 115. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 338.

Dafs ein solches Gemenge die Bildung von Kesselstein nicht verhindern kann, liegt auf der Hand.

Burfitt's *Mittel gegen Kesselstein* (1) enthält 1 Th. Galläpfel, australische Rinde und isländisches Moos und $^1/_4$ Th. Leim; in Teigform in den Handel gebracht enthält dasselbe aufserdem noch $^1/_4$ Th. Soda und Wasser. Dieses Mittel, welches die Kesselwandung überziehen und die Ablagerung von Kesselstein an derselben verhindern soll, ist nach einem Versuche von F. durchaus nicht zu empfehlen, da es die Kessel ungemein verschmiert und die Entfernung des Kesselsteins in hohem Grade erschwert.

L. Bradley (2) bespricht die *Dissociation des Wassers als Grund für Kesselexplosionen.* Durch Ueberhitzen der Kesselwandungen kommt das Wasser in den sphäroidalen Zustand. Das Wasser selbst hat dabei eine niedere Temperatur (Wasser in einer Glasröhre siedet nicht, wenn es in solches im sphäroidalen Zustande befindliches Wasser eingetaucht wird), aber der Dampf zwischen dem Wasser und der Kesselwand ist so stark erhitzt, dafs er der Dissociation unterworfen ist. Hier bildet sich ein explodirbares Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff. Ist dessen Menge grofs genug, so tritt Entzündung und damit Explosion ein. Ist neben dem Knallgas zu viel Dampf vorhanden, so tritt Explosion ein im Moment des Zulassens von kaltem Wasser, weil durch dieses der Dampf condensirt wird und das explodirbare Gemisch nun seine Wirkung ausüben kann.

R. Wagner (3) macht Vorschläge zur *Verwendung von Brom in der Technik.* Schwefelquecksilber wird von Brom bei Gegenwart von Wasser oder durch eine salzsaure Auflösung von Brom leicht zersetzt, unter Bildung von Quecksilberbromid und Schwefelsäure. Das Quecksilber mufs nachher durch Schwefelwasserstoff gefällt, die dabei resultirende Lösung von Bromwasserstoff auf Brompräparate verarbeitet werden. Da Brom

(1) Dingl. pol. J. **215**, 188. — (2) Am. Chemist **6**, 126. — (3) Deutsche Industriestg. 1875, 488; Dingl. pol. J. **218**, 251 u. 329; Chem. Centr. 1875, 711 u. 796.

und Gold sich leicht zu einer Verbindung vereinigen, die bei höherer Temperatur in die elementaren Bestandtheile zerfällt, so kann Brom sehr bequem zur Extraction von Gold aus den Erzen und zum Raffiniren des Goldes dienen, Brom kann hier das Chlor vollständig ersetzen. Platin wird durch Brom nicht angegriffen, es kann also dieses Metall durch Brom von anderen Metallen befreit werden. Leicht aber löst sich Platin in Gemischen von Brom oder Bromwasserstoff mit Salpetersäure. Diese Lösungsmittel können also dienen zur Gewinnung des Platins auf nassem Wege. Die Ueberführung von Ferrocyankalium in Ferridcyankalium, von Kaliummanganat zu Kaliumpermanganat, von arseniger Säure zu Arsensäure, die Darstellung von Phosphorsäure (aus Bromphosphor und Wasser) läfst Brom in grofsen Mengen technisch verwerthen. Das Eosin ist ein Brompräparat, das Chiningrün (Thalleiochin) läfst sich aus Chinin mit Bromlösung schön herstellen. Eine mit Brom versetzte Lösung von Bromcalcium (1·0 g Brom und 25 g Bromcalcium [30 g Bromkalium] in 1000 cbcm Wasser) ist vorzüglich geeignet zum Färben von Gold. Aus der gebrauchten Lösung kann man das gelöste Bromsilber durch einfaches Verdünnen mit Wasser, nachher das Gold durch Eisenvitriol fällen. Eine Lösung von 1 Th. Brom in 100 Th. Wasser, oder 1 Th. Quecksilberbromid in 30 Th. Wasser kann vorzügliche Dienste leisten beim Aetzen von Stahl. Zum Aetzen von Kupfer empfiehlt Wagner eine Lösung von Brom in Salzsäure. Zum Schwärzen von Silber, zum Brüniren und Abbeizen von Eisen, zum Bronziren von Kupfer kann Brom sehr gute Verwendung finden.

Ch. Jezler (1) modificirte Weldon's Verfahren der *Braunsteinregeneration* in der Weise, dafs Er den durch Kalkmilch in der Manganlauge erzeugten Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt der Oxydation überliefs. Jezler beobachtete, dafs am meisten Sauerstoff aufgenommen würde, wenn auf 2 Atome gefällten Mangans 1 At. Kalk in dem Niederschlage enthalten sei.

(1) Dingl. pol. J. **215**, 446; vgl. Jahresber. f. 1874, 1098.

Es gelang Ihm, unter solchen Verhältnissen ein „Bimanganit" von der Zusammensetzung 2 MnO_2 + CaO zu erhalten, welches 74 Proc. Manganperoxyd enthält. Gewöhnlich enthält übrigens das Product 68 bis 70 Proc. Peroxyd. Am besten beginnt man mit der Oxydation, während der zuerst voluminöse Niederschlag in der Flüssigkeit suspendirt ist. Bald wird derselbe aber dichter und nun ist die Entfernung der Chlorcalciumlösung leicht. Man sammelt den Niederschlag nunmehr auf einem Filter, trocknet ihn bis er sich von Papier ablösen läfst und erwärmt ihn sodann unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers bei Luftzutritt auf 30 bis 40°. Ist die Masse dabei schwarz geworden, so wäscht man das Chlorcalcium ganz aus und oxydirt darauf bei höherer Temperatur auf einer Eisenplatte, die zum deutlichen Rothglühen erwärmt ist. Der oxydirte Niederschlag liefert eben so viel Chlor wie der gewöhnliche Braunstein, er hat sogar den Vorzug, dafs er die gröfste Menge von Chlor schon bei Behandlung mit Salzsäure in der Kälte entwickelt.

F. Kuhlmann (1) regenerirt das *Manganperoxyd aus den Chlorlaugen*, indem Er das Mangan nach Entfernung des Eisens mit Kreide, durch Kalkmilch fällt, den Niederschlag auswäscht und dann in Salpetersäure löst. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand auf eine Temperatur erhitzt, bei der das Nitrat zerfällt unter Zurücklassung von Peroxyd. Die nitrosen Dämpfe werden von frisch gefälltem Manganoxydul absorbirt und so wiederholt zur Bildung von Nitrat verwendet. Kuhlmann will so ein Product mit 88 Proc. Manganperoxyd erhalten haben. — Oder man breitet Manganoxydhydrat auf groben Kotzen oder Matten aus, welche auf Schlackenhaufen sich befinden. Nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit wird der Niederschlag calcinirt und findet dann in den Bessemerhütten Verwendung.

C. Öpl (2) kommt durch eingehende experimentelle Untersuchungen zu folgenden, für die *Fabrikation von Chlorkalk*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 167; Dingl. pol. J. 215, 479; vgl. Jahresber. f. 1874, 271. — (2) Dingl. pol. J. 215, 232, 325; Chem. Centr. 1875, 328 u. 346.

wichtigen Schlüssen : Das Chlor soll frei von Salzsäure und Kohlensäure sein und bei möglichst niederer Temperatur in die Kammer geleitet werden. Das Kalkhydrat soll möglichst rein sein, kein Calciumcarbonat enthalten und soll mit so viel freiem Wasser angewendet werden, als ohne Nachtheil für die Operation des Siebens geschehen kann. Die Kammern sollen während der Absorption möglichst kühl gehalten werden, die Temperatur derselben soll 25° C. nicht überschreiten; die Kammern müssen leicht gereinigt werden können. Nach dem Herausnehmen aus der Kammer soll der Chlorkalk in flachen hölzernen Kisten mit Deckeln gut gemischt werden und soll erst zur Verpackung kommen, wenn er die Lufttemperatur oder wenigstens eine solche von 21° C. angenommen hat. Wird Chlorkalk an heifsen Sommertagen gleich in Fässer gepackt, so tritt unfehlbar Zersetzung ein und zwar häufig so rasch, dafs er in wenigen Stunden seinen Werth vollständig verloren hat.

Der von O. Braun (1) bei Gelegenheit der Wiener Ausstellung gelieferte Bericht über den Standpunkt der *Schwefelkohlenindustrie* im Jahre 1872 ist in dem Chem. Centr. abgedruckt.

Die schon im vorigen Jahresberichte (2) erwähnte Kritik von C. Büchner über die von W. Hasenbach (3) veröffentlichte Arbeit über *Salpetersäureverluste bei der Schwefelsäurefabrikation* findet sich auch ihrem wesentlichen Inhalte nach in Dingler's pol. Journ. (4).

Gegenüber den im vorigen Jahresberichte (5) mitgetheilten Vorwürfen, welche Fr. Vorster gegen die Anwendung des *Gloverthurmes* zum Denitriren der aus dem Gay-Lussac kommenden nitrosen Säure erhob, vertheidigt G. Lunge (6) diesen Apparat. Er bemerkt, dafs Vorster's Schlüsse auf Laboratoriumsversuchen beruhten, welche so wenig mit den Verhältnissen in der Technik übereinstimmten, dafs man nach Vorster's

(1) Chem. Centr. 1875, 810. — (2) Jahresber. f. 1874, 1104. — (3) Ebendaselbst 1102. — (4) Dingl. pol. J. **215**, 555. — (5) Jahresber. f. 1874, 1104. — (6) Dingl. pol. J. **215**, 56.

Zahlen 18 Proc. Salpeter von dem Gewichte des verbrannten Schwefels verlieren müfste. In gut geleiteten, mit Gloverthurm arbeitenden Fabriken betrage der Salpeterverlust 3 bis 4 Proc. vom verbrannten Schwefel.

Fr. Vorster (1) giebt in einer Erklärung zu, dafs Seine Schlufsfolgerungen aus Laboratoriumsversuchen wohl etwas zu weit gegangen seien. Seiner Ansicht nach betrage indessen der Verlust an Salpeter durch Benutzung des Gloverthurmes etwa 2 Proc. vom Gewichte des verbrannten Schwefels. In Summa betrage übrigens der Verlust an Salpeter im Durchschnitt 5 Proc. des Schwefels, die Zahlen von Lunge wären entschieden zu günstig.

Auch Fr. Bode (2) sucht Vorwürfe zurückzuweisen, welche Lunge in der erwähnten Abhandlung gegen eine Arbeit vorbringt, welche Bode im Jahre 1871 (3) veröffentlichte.

G. Lunge (4) erwiderte auf die Abhandlungen von Vorster und Bode.

Nach Fr. Bode (5) hat H. Sprengel eine einfache Einrichtung erfunden, mit deren Hülfe an Stelle von Wasserdampf *Wasserstaub in die Bleikammern* eingeführt wird. Ein Dampfstrahl wird durch eine Platindüse in einen Wasserstrom geblasen, wodurch der letztere fein vertheilt wird. Nur 20 kg Dampf sind nöthig, um 80 kg Wasser zu zerstäuben. Durch Umgehung von Verdampfung des Wassers ist eine bedeutende Kohlenersparnifs möglich. Auch die Salpetersäure (oder nitrose Säure) soll in ähnlicher Weise in die Bleikammern eingeführt werden, es würde dann der Gloverthurm nur Concentrationsapparat bleiben und die angeblich durch ihn bedingten Salpeterverluste vermieden.

Auch Sprengel (6) selbst berichtet über Seine Methode der Wassereinführung in die Bleikammern, die sich besonders in der Düngerfabrik von Lawes vorzüglich bewährt hat.

(1) Dingl. pol. J. **215**, 558. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 559. — (3) Jahresber. f. 1871, 1018. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 179. — (5) Dingl. pol. J. **218**, 328; Chem. News **32**, 150. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **6**, [illegible]

W. Thorn (1) theilt mit, dafs in vielen Schwefelsäurefabriken die *Entfernung von Arsen aus der Schwefelsäure* mit Natriumhyposulfit vorgenommen werde. Kammersäure von 50° B. wird auf 70 bis 80° erwärmt und dann die dem Arsengehalt entsprechende Menge von Natriumhyposulfit in concentrirter Lösung oder als Pulver eingetragen. Nach gehörigem Durchrühren der Mischung scheidet sich das Arsen auf der Oberfläche in Flocken von Schwefelarsen ab. Man zieht die gereinigte Säure unter den Flocken ab, beschickt das Bleireservoir von Neuem mit Kammersäure und gewinnt das Schwefelarsen erst nach einigen Operationen. Die rohe Schwefelsäure enthielt 0·098 Proc., die gereinigte 0·004 Proc. Arsen und daneben 0·30 bis 0·40 Proc. Natriumsulfat.

R. Wagner (2) bemerkt dazu, dafs in den Fällen, in denen eine Verunreinigung der Säure durch Natriumsulfat nicht schädlich sei, Schwefelnatrium dem Hyposulfit vorzuziehen wäre. Wenn aber eine solche Verunreinigung durch ein Sulfat stört, so empfiehlt Er Baryumhyposulfit zu benutzen, welches nach der Gleichung wirkt :



$$3 BaS_2O_3 + As_2O_3 = As_2S_3 + 3 BaSO_4.$$

19·8 Th. arsenige Säure verlangen 85·5 Th. $BaS_2O_3 + H_2O$.

Fr. Bode (3) beschreibt, unter Benutzung von Abbildungen, den schon früher erwähnten (4) Apparat, welchen A. de Hemptinne zur Concentration von Schwefelsäure construirte. Die Concentration wird hier vorgenommen in Bleigefäfsen unter Verminderung des Luftdruckes, der auf der siedenden Flüssigkeit lastet. Bode macht darauf aufmerksam, dafs die Angaben von Hemptinne vermuthen lassen, dafs die Bleiwandungen doch stark von der Schwefelsäure angegriffen werden.

Derselbe (5) schildert einen neuen, von A. de Hemptinne construirten *Apparat zur Fabrikation von Schwefelsäure.*

(1) Dingl. pol. J. 217, 495. — (2) Dingl. pol. J. 218, 321. — (3) Nach einem Aufsatze von Hemptinne in Revue univers. 1875, 100; Dingl. pol. J. 216, 326. — (4) Jahresber. f. 1872, 973. — (5) Dingl. pol. J. 217, 300.

Ohne Abbildung ist die Construction nicht näher zu beschreiben. Es mag nur erwähnt sein, dafs Hemptinne die grofsen kostspieligen Bleikammern verwirft und an deren Stelle eine kleinere Kammer anwendet, die mit durchlöcherten Bombonnes aus säurefestem Thon gefüllt ist. Durch die grofse Oberfläche der Thongefäfse will Er dasselbe erreichen, wie durch die Bleikammerwandungen. Auch leitet Hemptinne in die geschilderte Kammer keinen Dampf ein, sondern benetzt die Thonflächen mit Schwefelsäure von solcher Concentration, dafs sie die Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Salpetersäure möglich macht. Bode verspricht dem Apparate keinen grofsen Erfolg in der Technik.

R. Hasenclever's (1) Bericht über den Stand der Schwefelsäure*fabrikation* ist auch in Dingler's pol. J. aufgenommen.

Cl. Winkler (2) deutet an, wie ein Apparat eingerichtet werden müfste, in dem man nach Seiner (3) Methode *Schwefelsäureanhydrid* resp. rauchende Schwefelsäure gewinnen könne. Er führt an, dafs ein Zersetzungsapparat aus Thon hergestellte Retorten enthalten müfste, die auf helle Rothgluth erhitzt werden. Schwefelsäure von 66° B. wird eingeführt in dünnem Strahl. Die Zersetzungsproducte werden durch Kühlapparate zum Verdichten des Wassers, durch mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Coaks gefüllte Thürme geleitet zum vollständigen Trocknen und gelangen sodann zu den auf schwache Rothgluth erhitzten, wie Porcellan glasirten Röhren, in denen platinirter Asbest sich befindet. 50 bis 100 kg Asbest mit 8 kg Platin werden für einen ziemlich grofsen Betrieb schon ausreichen. Das entstehende Anhydrid wird in glasirten Thonröhren gesammelt oder in Bleigefäfsen mit einem Regen von 66 grädiger Schwefelsäure zusammengebracht. Das nicht absorbirte Ge-

(1) Aus A. W. Hofmann's Bericht über die chem. Industrie auf der Wiener Ausstellung 1873 in Dingl. pol. J. 216, 234, 331, 427, 513; 217, 41 u. 139. — (2) Dingl. pol. J. 218, 128. — (3) Siehe diesen Bericht S. 161.

menge von Sauerstoff und schwefliger Säure führt man in die Bleikammern.

Thom. Gibb (1) schildert ein Verfahren zur *Extraction von Kupfer und Silber* aus den Kiesabbränden. In England wird vorzugsweise spanischer Pyrit in den Schwefelsäurefabriken benutzt. Die Abbrände

von	enthalten Kupfer Proc.	und Silber pro Tonne
Rio Tinto	3·80	1 Unze 4 dwt
Tharsis	3·50	15 „
San Domingo (Mason)	3·70	15 „

Nachdem nun Gibb die gewöhnlichen Methoden beschrieben hat, nach denen man diese Metalle in Lösung bringt (chlorirendes Rösten, Ausziehen des Röstproducts mit Wasser), bespricht Er die bisher bekannten Verfahrungsweisen zur Abscheidung von Kupfer und Silber aus den Lösungen. Er schlägt sodann vor, diese Metalle durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Wenn man Schwefelwasserstoff stark mit Kohlensäure gemischt anwendet, ist es nur nöthig, von 100 Th. des gelösten Kupfers 6 als Schwefelmetall niederzuschlagen, um nahezu alles Silber mit dieser kleinen Menge Kupfer zu fällen. Aus einer Lösung, welche im Liter 20 g Kupfer und auf 1 Tonne Kupfer 18 Unzen Silber enthielt, bekam Er einen Niederschlag, der nur 1·3 g Kupfer von den vorhandenen 20 g enthielt, in dem aber auf 1 Tonne Kupfer 220 Unzen Silber enthalten waren. Die Schwefelmetalle sind nicht ganz frei von Chlorverbindungen. Sie werden geröstet, dann zerkleinert und nun zuerst mit Wasser, später mit einer Kochsalzlösung ausgezogen. Diese Lösung wird mit Kalkmilch versetzt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen zur Entfernung des Chlorcalciums, sodann mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Im Rückstande ist dann das Silber enthalten, das Kupferoxyd wird zum gröfsten Theil von der Säure gelöst.

(1) Chem. News **31**, 165; über diesen Gegenstand berichtete auch G. Lunge (Chem. News **31**, 177).

Ch. Jezler (1) schildert das Verfahren, welches Er angewendet zur *Gewinnung von Kupfer aus den Kiesen* von Borsa-Bánya (Comitat Marmaros, Ungarn), welche von der Sodafabrik in Bocsko zur Schwefelsäurefabrikation verbrannt werden. Die Kiese, deren Abbrände auf Kupfer verarbeitet werden, hatten folgende mittlere Zusammensetzung : Eisen 35·83 Proc., Kupfer 1·01, Arsen 2·50, Kalk 2·80, Kieselsäure und Thonerde 12·52, Schwefel 39·65, Schwefelsäure 4·60, aufserdem Spuren von Silber, Blei, Magnesia, Natron. Die Abbrände liefs Jezler zunächst an der Luft zerfallen, nachher zog Er sie mit Salzsäure aus. Bei dieser Extraction wirkt die Salzsäure weniger als das gebildete Eisenchlorid (vgl. E. Kopp) (2). Man bringt die Abbrände in den Extractionsbottichen auf einen durchlöcherten Holzboden, der auf eine etwa 15 cm hohe Filtrirschicht aus kaum linsengrofsen Quarzkörnern gelegt ist. Man füllt den Bottich zunächst mit Salzsäure von 2 bis 3° B., erwärmt durch eingeleiteten Dampf, trägt dann die gesiebten Abbrände ein. Man zieht die Lösung ab und giefst sie wieder oben in den Bottich ein, bis die zuerst gelbe Flüssigkeit plötzlich blau gefärbt erscheint. Sodann wird die 16° B. schwere Flüssigkeit in die Cementirbottiche gebracht, in denen das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen wird. Die Rückstände werden mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur 0·5 bis 1° B. anzeigt. Das ausgelaugte Erz wird schliefslich mit Kalkbrei oder Thon unter Anwendung von Salzwasser gemischt, zu Kugeln geformt, die im Hochofen verarbeitet werden können.

P. W. Hofmann (3) beschreibt Versuche, die Er anstellte, um die *Schwefelkiesrückstände* der Schwefelsäurefabriken zu verwerthen. Er verwendete Rückstände von den Gruben bei Meggen und fand, dafs diese immer eine nicht unbedeutende Menge von Schwefel enthielten, der auch durch starkes Glühen bei Luftzutritt nicht zu entfernen war. Hofmann bestätigte die von

(1) Dingl. pol. J. 217, 478. — (2) Jahresber. f. 1871, 982. — (3) Dingl. pol. J. 215, 289.

List gemachte Beobachtung, dafs dieser Kies von Meggen sehr reich an Zinkblende ist, die beim Rösten zunächst in Zinksulfat verwandelt und als solches in den Kiesrückständen gefunden wird. Durch Auslaugen läfst sich das Zinksulfat entfernen. Die Lösung liefert aber nachher durch Eisenvitriol stark verunreinigten Zinkvitriol. Um eine gute Handelswaare zu erhalten, versetzte Hofmann die concentrirten Auslaugewässer bei 30° mit so viel Kochsalz, dafs gleiche Aequivalente Kochsalz und Schwefelsäure in Lösung waren. Beim Abkühlen lieferte die Flüssigkeit Glaubersalz, auf 50° B. eingedampft liefs sie die übrigen Salze fallen, nur Chlorzink blieb in Lösung und konnte leicht gewonnen werden. Die ausgelaugten Abbrände waren, so weit sie bei der Behandlung zu Pulver zerfallen waren, frei von Schwefel. Die compacten schwefelhaltigen Stücke konnten durch Siebe leicht isolirt werden. Die abgesiebten fein vertheilten Massen werden voraussichtlich ein gutes Eisenerz bilden. — H. Hochberger (1) bemerkt zu dieser Abhandlung, dafs die Kiesabbrände auch durch längeres Liegen an der Luft in angefeuchtetem Zustande in Folge der Krystallisation der Salze zu einem Pulver zerfielen, welches geschlämmt und geglüht unter dem Namen „Potté“ als vorzügliches Polirmittel in Glashütten Verwendung finde. Die ausgelaugten Rückstände würden beim Glühen Eisenmennige liefern.

J. Pattinson (2) besprach in einem Vortrage die chemischen Processe, welche in neuerer Zeit in den District von Newcastle upon Tyne eingeführt wurden. Noch nicht in diesem Jahresbericht erwähnt wurde von diesen Neuerungen der Apparat, welchen Newall und Bowman anwenden zur *Verdichtung gasförmiger Salzsäure*. Das Gas tritt durch Kästen von 6 Fufs im Quadrat und 2 Fufs Höhe, durch deren Boden ein Wasserstrahl von 0·06 Zoll Dicke mit einem Druck von 40 Pfund pro Quadratzoll eintritt. Dieser Wasserstrahl wird gegen eine

(1) Deutsche Industrieztg. 1875, S. 7 in Dingl. pol. J. 215, 248. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 5, 563.

Platte geleitet, an der er zerstäubt und in dieser feinen Vertheilung die Salzsäure so kräftig absorbirt, dafs eine Lösung von 28° Tw. entsteht.

Fr. Bode (1) theilt mit, dafs Göbel in Ruysbroeck einen aus Glasröhren construirten Apparat erfunden habe, dessen Benutzung die zur Condensation der Säure in *Salpetersäurefabriken* nöthige Anzahl von Vorlagen von 12 bis 14 auf 3 bis 4 erniedrige. Beschrieben wird der Apparat nicht näher.

Otis B. Dickinson (2) prüfte eine Reihe von im Handel vorkommenden *Mineralsäuren* auf ihre Reinheit und zeigte, dafs die sogenannten chemisch-reinen Säuren des Handels häufig kaum weniger fremde Stoffe enthalten, als die rohen Säuren.

E. Dollfus (3) setzte Seine Berichte über die Verarbeitung der Producte der trockenen Destillation des Holzes fort. Wie Er in früheren Aufsätzen (4) die Gewinnung und Reinigung des Holzgeistes beschrieb, so behandelt Er jetzt die Darstellung von *Natriumacetat und reiner Essigsäure* aus dem Holzessig.

H. Rothe (5) beschreibt folgendes in einer Fabrik im Nowgorod'schen Gouvernement angewendete Verfahren der *Holzessigfabrikation*. Das im Herbst gefällte Birkenholz wird nach dreistündiger Wirkung von Dampf auf dasselbe entrindet, denn das entrindete Holz liefert nur 2 Proc. Theer und Oel, während die Rinde 40 Proc. ihres Gewichts an diesen Producten liefert. Nach dem Entrinden wird das Holz bei 60 bis 70° getrocknet und dadurch sein Wassergehalt von 19 Proc. (lufttrockenes Holz) auf 8 bis 10 erniedrigt. Die Destillation wird in verticalen Cylindern bei langsam gesteigerter Temperatur vorgenommen. 400° ist die höchste anzuwendende Temperatur. 48 Stunden sind nöthig, um den Inhalt eines solchen Gefäfses, welches 2·25 m hoch und 1·2 m weit ist, abzudestilliren. Aus 40 Ctr. Holz resultiren dabei 16 Ctr. Rohessig (25 Proc. Säuregehalt), 1·2 Ctr.

(1) Dingl. pol. J. **218**, 277. — (2) Am. Chemist **6**, 43. — (3) Deutsche Industriestg. 1875, 412, 423 in Chem. Centr. 1875, 728, 744. — (4) Jahresber. f. 1874, 1185. — (5) Dingl. pol. J. **218**, 317.

Theer und 12 Ctr. Rothkohle. Nach einer Woche ruhigen Stehens haben sich Theer und Säure getrennt, letztere wird sodann über etwas Holzkohle aus einer kupfernen Blase rectificirt. Das zuerst übergehende gelbe Destillat wird besonders aufgefangen, das farblose, nur schwach riechende Product, welches nachher destillirt, wird durch einen Cylinder aus Weifsblech geführt, der mit Coaksstücken von 2 cbcm Inhalt gefüllt ist. Dem Säurestrom entgegen wird 40° warme Luft in den Coaksthurm getrieben und dadurch eine kräftige Oxydation der theerigen Beimengungen bewirkt. Diese Oxydation giebt sich durch eine Steigerung der Temperatur in dem Cylinder auf 50° zu erkennen. Die Oxydationsproducte sind theils flüchtig, theils verharzen sie und bleiben dann auf den Coaks zurück. Der höchst unbedeutende empyreumatische Geruch, den die aus dem Reiniger tretende Säure noch besitzt, kann ganz beseitigt werden durch Filtration des Essigs über entkalkte Knochenkohle. — Das holzgeisthaltige gelbe, zuerst übergegangene Destillat wird mit Soda neutralisirt, destillirt und über gebranntem Kalk rectificirt.

R. Wagner (1) bespricht die Verwendbarkeit der *Salicylsäure in der chemischen Technik.* Eine gesättigte wässerige Lösung der Salicylsäure ist vorzüglich geeignet zum Conserviren von Fleisch. Mageres Ochsenfleisch, mit einer solchen Flüssigkeit übergossen und in geschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, hielt sich vom 23. April bis zur Beendigung des Versuchs am 20. Juni vollkommen gut. Die rothe Farbe des Fleisches geht bei dieser Behandlung sehr rasch in die graue des gekochten über. Wagner empfiehlt einen Zusatz von Salicylsäure zu den Laken, die zum Pökeln von Fleisch benutzt werden. Ungesalzene Butter hält sich, mit Salicylsäure (1 bis 2 pro Mille) geknetet, 3 bis 5 Mal so lange als ohne diesen Zusatz. Salicylsäure verhindert das Sauerwerden von Fleischbrühe mehrere Tage lang. In den Fabriken von eingemachtem Obst ist Sali-

(1) Aus Deutsche Industrieztg. 1875, 258 in Dingl. pol. J. **217**, 186.

cylsäure vortrefflich zu verwerthen. Salicylsäure soll Anwendung finden als gährungshemmendes Mittel in den Schaumwein- und Essigfabriken. — In der Leimbereitung kann Salicylsäure dienen beim Maceriren des Leimgutes und als Zusatz beim Versieden desselben. Mit Salicylsäure versetzte Leimgallerte läſst sich schneller trocknen als die gewöhnliche Gallerte. Eine wässerige Leimlösung wird durch Zusatz von Salicylsäure haltbarer, ohne an Klebkraft zu verlieren. Aehnlich wie in den Leimfabriken kann Salicylsäure auch dienen bei der Fabrikation der Darmsaiten, des Pergaments, der Metallschlägerformen. — Eine Lösung von Salicylsäure in Wasser, die nur zu 1/20 gesättigt ist, ist vorzüglich geeignet zum Schwellen von Häuten vor der Gerbung. Eine Haut der stärksten Sorte zeigte nach vierwöchentlichem Liegen in einer solchen Lösung keine Spur eines an Zersetzung erinnernden Geruches. Die Farbe der Haut wird bei dieser Behandlung etwas röthlich. Auch zur „Nahrung" der Handschuhlederfabriken ist Salicylsäure ein passender Zusatz. — Weberschlichte, Buchbinderkleister, Albuminlösungen halten sich auf Zusatz von Salicylsäure lange Zeit unverändert. Die Färbung von Salicylsäure mit Eisenoxyd kann in der Färberei, in den Tintenfabriken Verwendung finden. — In der Parfümerie wird das künstliche Gaultheriaöl so wie andere entsprechende Aether bald Verwendung finden. Kaliumsalicylat zeigte beim Aufbewahren unter Gelbwerden einen intensiven Rosengeruch, der sich auch dem Destillat mit Wasser mittheilte.

Die Referate, welche A. Frank über die *Staſsfurter Kali-Industrie* und über das *Vorkommen und die Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz* für den amtlichen deutschen Bericht über die Wiener Weltausstellung lieferte, wurden auch in Dingler's polyt. Journal (1) aufgenommen.

H. Grüneberg (2) spricht über die *Gewinnung von Chlorkalium aus dem Staſsfurter Abraumsalz mittels mechanischer*

(1) Dingl. pol. J. **217**, 388, 496; **218**, 62, 243. — (2) Dingl. pol. J. **218**, 411.

Aufbereitung. Frank (1) hat in Seiner Abhandlung über die Stafsfurter Industrie die Behauptung aufgestellt, dafs die von Grüneberg zuerst versuchte mechanische Aufbereitung von Stafsfurter Abraumsalzen werthlos sei. Grüneberg vertheidigt Seine Methode gegen diesen Angriff und ist der Ansicht, dafs Sein mechanisches Verfahren (Setzen der zerkleinerten und separirten Abraumsalze in concentrirter Lösung von Chlormagnesium) zur Geltung kommen wird, sobald die Preisverhältnisse die Fabrikanten zwingen, mit dem Chlorkalium im Rohsalze sparsam zu sein.

G. Krause (2) liefert *statistische Mittheilungen über die Industrie von Leopoldshall und Stafsfurt.* Einen Auszug erlauben die umfangreichen Tabellen nicht.

G. Krause (3) bespricht die Gewinnung von *Kieserit* aus den Rückständen bei der Verarbeitung der Stafsfurter Abraumsalze auf Chlorkalium. Diese Rückstände, welche 9·32 Proc. Chlorkalium, 33·18 Chlornatrium, 9·97 Chlormagnesium, 25·66 Magnesiumsulfat, 6·35 Calciumsulfat, 8·67 Unlösliches und 6·85 Wasser enthalten, werden auf einem Siebboden, der aus 3 mm von einander entfernten Drähten hergestellt ist, gewaschen. Durch das Sieb geht mit dem Wasser die gröfste Menge des Kieserits, auf dem Siebe bleibt ein Gemisch von Anhydrit, Boracit, Thon, Steinsalz und wenig Kieserit zurück, das beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure (Wasser mit 10 Proc. Salzsäure von 1·67 spec. Gew.) behandelt Borsäure und Magnesiumsulfat gewinnen läfst. Der Kieserit setzt sich aus der Kochsalzlösung rasch zu Boden, er wird durch Schlämmen möglichst gereinigt und dann von der Lösung befreit in Kästen geworfen und geschlagen, in denen er schnell zu Kuchen von 25 bis 28 kg erstarrt. Diese Steine erhärten unter Aufnahme von Wasser, sie haben die Zusammensetzung $MgSO_4 + H_2O + x(MgSO_4 + 2 H_2O)$. Nur wenn sie möglichst frei von Kochsalz sind, werden sie für

(1) In Hofmann's Bericht über die Fortschritte der chemischen Technik im letzten Jahrzehent; Dingl. pol. J. **217**, 398. — (2) Dingl. pol. J. **217**, 331. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 482.

den Transport fest genug. Sie enthalten 58·11 bis 60·42 Proc. Magnesiumsulfat und 16·33 bis 28·66 Proc. Wasser, aufserdem noch Calciumsulfat, Chlornatrium und Unlösliches. Sie dienen zur Fabrikation von Bittersalz.

G. Krause (1) bespricht die *Reinigung des rohen Chlorkaliums von Stafsfurt durch Absüfsen mit Wasser.* Man benutzt bei dieser Operation die Thatsache, dafs bei der Lösung der Salze viel Wärme gebunden wird und dafs bei der dadurch bedingten niederen Temperatur viel mehr Chlornatrium als Chlorkalium gelöst wird. Das erste in Krystallen erhaltene Rohchlorkalium enthält : 58·24 Proc. KCl, 21·80 NaCl, 4·75 $MgCl_2$, 1·46 $MgSO_4$ und 13·75 H_2O. Die Temperaturen bei der Behandlung dieses Salzes mit Wasser waren folgende :

Erstes Absüfsen :

11h 30 m	15°	Temperatur der Luft.
11 40	14	Temperatur des Salzes ; Wasser aufgelassen.
12 30	12	Salz und Lauge.
2 —	10	Salz.
2 2	6	Lauge (abgelassen 28·5° B.).

Zweites Absüfsen :

4 —	12	Wasser aufgelassen.
4 10	10	Salz.
4 11	5	Lauge.
5 —	2	Salz mit viel Lauge umgeben.
6 —	1	Lauge (abgelassen 27·5 B.)

Bei diesem Absüfsen wird das Salz in Kästen von 2 m Höhe und 2 m Breite, die ganz mit Salz gefüllt sind, mit so viel Wasser übergossen, dafs dasselbe 5 bis 10 cm über dem Salz steht. Nach 1 bis 2 Stunden wird die Lauge abgezogen. Folgende Tabelle zeigt die Wirkung des Salzes :

(1) Dingl. pol. J. 217, 44.

	Rohes Salz	Einmal abgesüſst	Zweimal abgesüſst	Calcinirt	Erste Süſslauge	Zweite Süſslauge
Chlorkalium	58·24	62·82	80·61	85·51	7·59	8·90
Chlornatrium	21·80	18·42	9·97	11·21	9·07	18·10
Chlormagnesium	4·75	1·10	0·04	0·00	11·28	5·62
Magnesiumsulfat	1·46	0·70	0·66	0·66	1·85	1·10
Wasser	13·75	16·96	8·72	2·62	70·21	71·28

F. Fischer (1) beschreibt die von H. Fischer erfundenen Einrichtungen für die Gewinnung von *Potasche aus Wollschweiſs.* Zum Auslaugen der Wolle construirte H. Fischer einen Apparat, bei dem zwischen zwei parallel mit einander senkrecht aufgestellten, um eine horizontale Axe drehbaren Ringen vier Auslaugebottiche hängen (in ähnlicher Weise wie die Wagen in einer sogenannten russischen Schaukel). In die Bottiche wird auf einen Siebboden die Wolle gebracht, nachher läſst man Wasser eintreten. Von dem bei der Drehung des Apparates in die höchste Stellung kommenden Bottich flieſst dann die Lauge in den links etwas tiefer stehenden. In dieser Weise kann continuirlich so ausgewaschen werden, daſs die concentrirteste Lauge auf frische Wolle kommt und möglichst angereichert weiter verarbeitet werden kann; die zum Theil ausgelaugte Wolle kommt mit schwächeren Laugen, schlieſslich mit frischem Wasser in Berührung. Jede Füllung eines Bottichs mit Wasser kommt mit dem Wollinhalte von fünf Behältern in Wechselwirkung. Die erhaltenen concentrirten Laugen werden sodann verdampft, der Rückstand geglüht und calcinirt, bis derselbe eine grauweiſse Farbe angenommen hat. In diesem Zustande kommt die Masse in die Potaschesiederei. Der von Fischer construirte Calcinirofen nutzt die durch die Verbren-

(1) Dingl. pol. J. **218**, 484.

nung der organischen Substanzen in den Laugen hervorgebrachte Wärme so gut aus, dafs zur Verdampfung von 12 kg Wasser aus den Laugen nur 1 kg Kohle erforderlich ist. F. Fischer weist darauf hin, dafs die von Ihm noch durch Zeichnungen verdeutlichten Einrichtungen zum Auslaugen von beliebigen Gegenständen und zum Verdampfen und Calciniren der verschiedensten Laugen Verwendung finden könnten.

F. Ball (1) gewinnt *Kochsalz aus Soole*, indem Er die bei der Sulfatbereitung entweichende Salzsäure in die Salzlösung leitet. Man bekommt dadurch eine wässerige Lösung der Salzsäure und festes Kochsalz scheidet sich ab.

Nach Arrott (2) gewinnt man *Aetznatron* aus Kochsalz, indem man ein Gemisch von Chlornatrium und Eisenoxydphosphat auf Rothgluth erhitzt der Wirkung von Wasserdampf aussetzt, dem geglühten Rückstande durch Wasser das entstandene Natriumphosphat entzieht und dieses durch Kalk zersetzt. Die bei dem Procefs entweichende Salzsäure wird condensirt, zur Auflösung des beim Auslaugen zurückgebliebenen Eisenoxyds verwendet und diese Lösung mit dem gefällten Calciumphosphat zusammengebracht, um wieder Eisenphosphat zu erzeugen. — Um *Aetznatron zu entschwefeln* hängt man nach Smith (3) in die Lösung Streifen von metallischem Zink und zieht die klare Flüssigkeit nach einiger Zeit von dem gefällten Schwefelzink ab.

George E. Davis (4) liefert in einer Reihe von Aufsätzen eine höchst interessante Schilderung der Fabrikation von *Aetznatron*, welche indessen wegen der vielen dazu nöthigen Tabellen hier nicht wiedergegeben werden kann. Davis weist Einwürfe, die Ihm von einigen Seiten gemacht (5) werden, zurück.

John Morrison (6) lieferte in einer Reihe von Aufsätzen eine Beschreibung der Fabrikation von *Aetznatron*. Eine Wieder-

(1) Dingl. pol. J. **218**, 581. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 180; Dingl. pol. J. **215**, 474. — (3) Dingl. pol. J. **215**, 475. — (4) Chem. News **32**, 164, 174, 186, 198, 210, 225, 238, 248. — (5) Chem. News **32**, 225, 238, 247. — (6) Chem. News **31**, 87, 103, 121, 134, 144, 155.

gabe der wesentlich Bekanntes enthaltenden Abhandlungen erscheint um so weniger nöthig, als von verschiedenen Seiten (a Lancashire Lad (1), J. B. Anderson) (2) die Angaben von Morrison einer scharfen Kritik unterworfen werden.

S. Cabot (3) hat beobachtet, dafs *überhitzter Wasserdampf* im Stande ist *Kochsalz zu zersetzen*. Wird Dampf von hoher Temperatur über Chlornatrium geleitet, so entweicht Salzsäure und Aetznatron bleibt zurück.

G. Lunge (4) theilt mit, dafs Er bei dem praktischen Betriebe der früher von Ihm beschriebenen (5) *Sulfatöfen mit Gasheizung* so schlechte Erfahrungen gemacht habe, dafs Er gezwungen gewesen sei, dieselben durch gewöhnliche Oefen mit Kohlen-(Coaks)Heizung zu ersetzen. Er erwähnt, dafs nach einem Berichte von R. A. Smith, Gamble einen derartigen Ofen construirt habe, der die Uebelstände des früheren theilweise nicht besitze. Nach Lunge sollen mehrere Fabriken in Lancashire statt der irdenen Röhren zur Ableitung der Salzsäuregase solche von Glas mit gutem Erfolg benutzen.

G. Lunge (6) macht nähere Mittheilungen über das schon früher erwähnte (7) Verfahren Hargreave's zur *Sulfatfabrikation*. Diese Methode beruht auf dem chemischen Processe, der nach der Gleichung verläuft: $SO_2 + O + H_2O + 2 NaCl = Na_2SO_4 + 2 HCl$. Ein Gemisch von Luft, schwefliger Säure und überhitztem Wasserdampf wird über Chlornatrium geleitet bei einer wenigstens 400° C. betragenden Temperatur. Das Kochsalz wird zu diesem Zwecke zunächst fein vertheilt, dann befeuchtet und in Klumpen geformt. Nach dem Trocknen zerbricht man diese in Stücke von etwa 38 mm Durchmesser und bringt sie sodann in die Eisencylinder, in denen sie der Wirkung des Gasgemisches unterworfen werden. J. C. Stevenson

(1) Chem. News **31**, 149. — (2) Chem. News **31**, 160. — (3) Chem. News **31**, 243. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 303. — (5) Jahresber. f. 1869, 1038. — (6) Dingl. pol. J. **216**, 416. — (7) Jahresber. f. 1873, 1018; f. 1874, 1111.

hat eine Maschine construirt, mit der das Formen und Trocknen der Kochsalzkuchen leicht vorgenommen werden kann. Die Cylinder, in denen die Zersetzung des Kochsalzes vorgenommen wird, sind 4·57 m weit und 3·655 m hoch. Acht solcher Cylinder sind so mit einander verbunden, dafs durch alle der Gasstrom geführt werden kann und zwar so, dafs abwechselnd jeder Cylinder der erste, mittlere und letzte der Reihe sein kann. Wenn man den concentrirten Gasstrom auf das Kochsalz wirken liefse, würde die Reaction eine so heftige werden, dafs das Kochsalz schmelzen und den Gasen nur eine sehr kleine Oberfläche darbieten würde. Man leitet daher das frische Gasgemisch zuerst in Cylinder, in denen das Kochsalz fast ganz in Sulfat verwandelt ist und läfst das ärmere Gasgemisch erst nachher in Cylinder treten, in denen immer mehr Chlornatrium enthalten ist, bis es zuletzt den eben beschickten Cylinder durchstreicht. Durch geeignete Heizeinrichtungen, so wie durch Benutzung der Abwärme des Ofens zum Ueberhitzen des Wasserdampfes ist es möglich gewesen, den Kohlenverbrauch so zu beschränken, dafs man nur 5 Proc. von Gewichte des Sulfats an Kohlen verbraucht. W. Plunkett analysirte ein nach dieser Methode dargestelltes, aus der Fabrik von Boyd und Alexander stammendes Sulfat mit folgender Zusammensetzung : Natriumsulfat 99·24 Proc., Chlornatrium 0·08, freie Säure und Feuchtigkeit 0·20, Eisenoxyd und Unlösliches 0·48. Lunge glaubt allerdings nicht, dafs die hier analysirte Probe als Durchschnittsprobe aufzufassen sei, ist vielmehr der Ansicht, dafs ein Product mit 97 bis 98 Proc. Sulfat den Anforderungen des Handels vollkommen entsprechen würde. — Die Salzsäure, welche aus den Zersetzungscylindern austritt, ist nicht zur Chlorbereitung nach Deacon zu benutzen, sie ist zu stark durch Stickstoff verdünnt. Man mufs sie also condensiren und hat dazu bei der hohen Temperatur, mit der die Gase aus dem Cylinder austreten, sehr umfangreiche Kühlapparate nothwendig. Lunge spricht Sich dahin aus, dafs Er das Hargreave'sche Verfahren für lebensfähig hält und dafs Er ihm eine gute Zukunft verspricht,

wenn alles aufgeboten wird, den Kohlenverbrauch auf ein Minimum zu reduciren.

Der schon im letzten Jahresberichte (1) erwähnte ausführliche Bericht über die neueren *Fortschritte in der Soda- und Chlorkalkfabrikation* von G. Lunge ist jetzt in einer Reihe von Aufsätzen (2) vollendet.

R. C. Clapham (3) berichtet über die Erfahrungen, die Er bei einer Reise durch Frankreich in Bezug auf die dortige *Sodafabrikation* sammelte und giebt eine interessante vergleichende Zusammenstellung der Verhältnisse, unter denen diese Industrie in Frankreich und in England betrieben wird.

Die im vorigen Jahresberichte (4) erwähnte Abhandlung von K. List über den *Ammoniak-Sodaprocefs* findet sich auch in ausführlicher englischer Bearbeitung in dem Am. Chemist (5).

W. Weldon (6) zersetzt die bei dem *Ammoniak-Soda-Procefs* erhaltene Lösung von Chlorammonium durch Magnesiumcarbonat. Das abdestillirende Ammoniumcarbonat wandert in den Betrieb zurück. Die Chlormagnesiumlösung wird eingedampft, das während dieser Operation sich abscheidende, ursprünglich nicht zersetzte Chlornatrium möglichst ausgekrückt und der Rückstand schliefslich calcinirt. Salzsäure tritt auf, Magnesia bleibt zurück. Man sorgt dafür, dafs das Chlormagnesium nicht vollständig zersetzt wird, das basische Salz kann dann sehr leicht durch Feuergase in Carbonat verwandelt werden, welches aufs Neue Anwendung finden kann.

Die bei dem Ammoniak-Soda-Processe erhaltene Lauge von *Chlorcalcium* wird nach Young (7) mit so viel Sand versetzt, dafs auf 1 Th. Chlorcalcium 1·5 Th. Sand vorhanden sind, dann eingedampft und schliefslich in einer Retorte im Wasserdampfstrom erhitzt. Salzsäure wird mit dem Wasserdampf verdichtet. Arrott (8) will dasselbe erreichen durch einfaches Erhitzen des

(1) Jahresber. f. 1874, 1111, 1112. — (2) Dingl. pol. J. 215, 54, 140, 229. — (3) Chem. News 32, 274. — (4) Jahresber. f. 1874, 1114. — (5) Am. Chemist 6, 57. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 782; Dingl. pol. J. 216, 543. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 781. — (8) Ebendaselbst 784; beide Artikel finden sich in Dingl. pol. J. 216, 543.

Chlorcalciums auf Rothgluth, unter Ueberleitung eines Stromes von überhitztem Dampf.

V. L'Olivier (1) lieferte eine Beschreibung des Vorkommens und der Gewinnung von *Natronsalpeter* in Südamerika, die etwas wesentlich Neues nicht enthält.

S. Pick (2) liefert eine eingehende Beschreibung der Einrichtung der Operationen in der *Salpeterfabrik* der Gesellschaft Kalusz in Simmering bei Wien. Einen Auszug erlaubt die interessante Abhandlung nicht.

K. Lieber (3) wurde durch die im letzten Jahresberichte erwähnte Abhandlung von Siebel (4) veranlafst, eine Ihm schon 1867 für Preufsen patentirte Methode der *Verarbeitung von Natronsalpeter auf Soda oder Aetznatron* zu veröffentlichen. Lieber beobachtete, dafs das Natriumnitrat bei höherer Temperatur durch Kieselsäure, Thonerde, Zinkoxyd, Magnesiumcarbonat und ähnliche Substanzen vollständig zersetzt wird. Am besten gelingt die Zersetzung mit Kreide. Chilisalpeter und Kreide werden in äquivalenten Verhältnissen unter Anwendung eines kleinen Ueberschusses der letzteren innig gemischt und dann in eisernen Schalen von 25 bis 40 mm Dicke erhitzt, während die auftretenden Dämpfe durch ein Gewölbe von Chamottesteinen zusammengehalten und einem System von Condensationsgefäfsen zugeführt werden, in denen Wasser vorgeschlagen ist. Man erhitzt bis die Masse keine Gase mehr entwickelt und dickbreiig geworden ist. $^{11}/_{12}$ der Salpetersäure konnte Lieber so frei erhalten, während der Rückstand an siedendes Wasser direct Aetznatron abgab, unter Hinterlassung von Calciumcarbonat. Schwierigkeiten bewirkte bei der praktischen Durchführung der Methode nur das sehr starke Abnutzen der Schalen.

Marx (5) weist darauf hin, dafs der jetzt übliche Modus der Werthbestimmung von *Ammoniak*, bei dem der Preis pro

(1) Compt. rend. **81**, 730; vgl. Jahresber. f. 1872, 980. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 222 u. 353. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 49; Dingl. pol. J. **216**, 62. — (4) Jahresber. f. 1874, 1115. — (5) Aus Württemb. Gewerbeblatt 1875, 231 in Dingl. pol. J. **217**, 228.

portional den Graden Beck festgesetzt wird, welche die Ammoniaklösung zeigt, nicht rationell ist, da der Gehalt an Ammoniak nicht proportional mit der Gradanzeige nach Beck's Aräometer ist. Er schlägt vor, man solle Aräometer für den Ammoniakhandel construiren, auf denen direct Procente Ammoniak angegeben sind. Die von Carius gegebene Tabelle, in der spec. Gewicht und Procentgehalt der Lösung an Ammoniak angegeben ist, fand Marx bis zu 30 Proc. Ammoniakgehalt zuverlässig. In folgender Tabelle sind die Grade Beck mit den Carius'schen Zahlen combinirt:

Proc. Amm.	0° Beck	Spec. Gew.	Proc. Amm.	0° Beck	Spec. Gew.	Proc. Amm.	0° Beck	Spec. Gew.	Proc. Amm.	0° Beck	Spec. Gew.
1	0·7	0·9957	10	7·2	0·9593	19	13·2	0·9282	28	18·4	0·9026
2	1·5	0·9915	11	7·9	0·9556	20	13·8	0·9251	29	18·9	0·9001
3	2·2	0·9873	12	8·6	0·9520	21	14·4	0·9221	30	19·4	0·8977
4	2·9	0·9831	13	9·3	0·9484	22	15·0	0·9191	31	19·9	0·8953
5	3·7	0·9790	14	9·9	0·9449	23	15·6	0·9162	32	20·4	0·8929
6	4·4	0·9749	15	10·6	0·9414	24	16·1	0·9133	33	20·9	0·8907
7	5·1	0·9709	16	11·2	0·9380	25	16·7	0·9105	34	21·3	0·8885
8	5·8	0·9670	17	11·9	0·9347	26	17·3	0·9078	35	21·8	0·8864
9	6·5	0·9631	18	12·5	0·9314	27	17·8	0·9052	36	22·2	0·8844

In den Chemical News wurde in einer Reihe von Notizen geredet über die Fabrikation von reinem *Ammoniumsulfat* (1). Es ist hier nicht möglich auf alle die einzelnen Artikel einzugehen, in denen die verschiedenartigsten Gründe für die dunkle Farbe des rohen Ammoniumsulfats angegeben werden. Es mag

(1) Chem. News 32, 192, 204, 216, 224, 235, 238, 248, 258, 269, 280.

genügen, aus dieser Discussion als Resultat folgende von A. Eilman (1) angegebene Methode der Reinigung von rohem braunen Ammoniumsulfat mitzutheilen. Aus der Füllung der Gasreiniger wird dem zur Absorption des Schwefels benutzten Gemisch von Eisenvitriol und Eisenoxydhydrat durch Waschen mit Wasser das Ammoniumsulfat entzogen. Die Waschwässer liefern nach dem Eindampfen braune Krystalle von Ammoniumsulfat, die in der Regel stark verunreinigt sind durch Schwefelcyanammonium. Ist diese Verunreinigung nicht zu bedeutend, so gelingt deren Entfernung in folgender Weise.: Das braune Sulfat wird in ein Gefäfs gebracht, durch welches ein Dampfstrom geführt werden kann. Man läfst sodann dasselbe Gewicht an Schwefelsäure (110° Tw.) auf das Salz fliefsen und zugleich einen Strom von Ammoniakdampf aus den Ammoniakentwicklern eintreten. Schwefelcyan und dessen Zersetzungsproducte werden ausgetrieben, mit Eisenchlorid kann man sich davon überzeugen. Das gereinigte Salz wird dann in gewöhnlicher Weise zur Krystallisation gebracht.

Benj. Silliman (2) benutzt Kuchen von *sauren Alkalisulfaten* (salt-cake) *zur Absorption von Ammoniak* aus Leuchtgas, aus den Destillationsproducten von thierischen Substanzen u. s. w. Er füllt geeignete Kästen mit Stücken dieser Sulfate an und leitet die Ammoniak enthaltenden Dämpfe durch diese Kästen.

J. Eneu Loughlin (3) bespricht die Fabrikation von *Ammoniumsulfat aus Gaswasser*. Das Wasser aus den Condensern und aus den Scrubbern wird zur Klärung sich selbst überlassen und dann auf je 1 Th. zu erhaltenden Ammoniumsulfats mit $1^1/_2$ Th. gebranntem Kalk gemischt. Durch eingeleiteten Dampf wird das Ammoniak entwickelt, welches in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen wird. Die Schwefelsäure wird bald so stark erhitzt, dafs der Wasserdampf unverdichtet

(1) Chem. News 29, 197. — (2) Am. Chemist 5, 251. — (3) Am. Chemist 6, 170.

durch dieselbe geht und so concentrirt gewählt, dafs das Salz auszukrystallisiren beginnt vor vollständiger Neutralisation. Durch Abkühlung scheidet man das Sulfat möglichst vollständig ab und trocknet dasselbe nachher. Dieses rohe Salz, meist von brauner Farbe, enthält 18 bis 24 Proc. Ammoniak und 2 bis 4·5 Proc. Wasser. Durch wiederholtes Auflösen und Ablagernlassen der nicht gelösten Stoffe bekommt man das Salz viel reiner. Um reines Sulfat zu erhalten mufs man von vorne herein das Gaswasser sich ruhig klären lassen, kann auch durch Zusatz von Eisenvitriol zu dem Gaswasser das Schwefelammonium zersetzen und mufs stets einen Ueberschufs von Kalk beim Destilliren anwenden. Auch durch Erhitzen des rohen Sulfats mit $^3/_4$ seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure und einer kleinen Menge Salpetersäure kann man viele von den Verunreinigungen durch Oxydation beseitigen.

E. Kopp (1) beschreibt das Verfahren zur *Verwendung der Laming'schen Masse.* Das Gemisch von Eisenvitriol und Kalk wird wiederholt zur Reinigung von Gas verwendet. Bei dem Lagern an der Luft befeuchtet man dieselbe öfter mit einer Lösung von Eisenvitriol. Ist sie schliefslich so mit Ammoniak und Kohlensäure bereichert, dafs sie nicht mehr wirkt, so zieht man sie mit Wasser aus. Aus der Lösung erhält man Ammoniumsulfat. — Der nicht gelöste Rückstand wird mit Kalk und Wasser gekocht und das gelöste Ferrocyancalcium durch Kaliumsulfat in Ferrocyankalium und Gyps verwandelt. Der in Kalkwasser nicht lösliche Rückstand wird in den Schwefelöfen der Schwefelsäurefabriken verbrannt.

Rommier (2) beobachtete, dafs *Kaliumsulfocarbonat von Ammoniumsalzen zersetzt* wird. Eine Lösung von Chlorammonium, Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat bringt, zu einer Lösung des Kaliumsulfocarbonates gesetzt, eine Trübung hervor von abgeschiedenem Schwefelkohlenstoff. Die Zersetzung ist nicht vollständig. Selbst bei Ueberschufs von Ammoniumsalz

(1) Am. Chemist 5, 401. — (2) Compt. rend. 69, 1386.

wurden nur 20 Proc. von dem in dem Kaliumsalz enthaltenen Schwefelkohlenstoff abgeschieden. In der Lösung konnte nachher Schwefelkalium nachgewiesen werden. Schwefelammonium und wässeriges Ammoniak zeigten diese zersetzende Wirkung auf Kaliumsulfocarbonat nicht. Rommier schliefst aus den Beobachtungen, dafs die gleichzeitige Anwendung von Kaliumsulfocarbonat und ammoniakhaltigen Düngern nicht statthaft ist.

E. Mategczek (1) hat Tabellen entworfen über den *Gehalt von Kalkmilch an Kalk.* In denselben ist neben den Graden Beaumé das Gewicht eines Hektoliters der Kalkmilch, sowie der Gehalt an Kalk dem Gewichte nach und in Procenten angegeben. Die Zahlen beanspruchen nur annähernde Gültigkeit.

P. Thibault (2) construirte einen Apparat, in welchem bei continuirlichem Betriebe *Superphosphate* dargestellt werden können. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem gufseisernen Mischapparat, welcher das pulverisirte Mineral und die Schwefelsäure in constantem Verhältnisse empfängt, mischt und weiter befördert in Kammern, in denen das Gemisch erstarrt. Aus dem Mischcylinder werden die sauren Dämpfe (Fluorwasserstoff, Fluorsilicium, Jodwasserstoff) (3) durch einen Aspirator abgesogen. Ohne Abbildung ist der Apparat nicht näher zu beschreiben.

H. Schwarz (4) schildert die *Phosphat-Düngerfabrik in Graz.* Man stellt dort aus den in der Stadt gesammelten Fäcalmassen einen werthvollen festen Dünger her, indem man diese Auswurfstoffe mit der schwefelsauren Lösung von Thonerde- resp. Eisenoxyd-Phosphat (von der westindischen Insel Alta Vela) versetzt und dann durch Kalkmilch in dem Gemenge einen Niederschlag erzeugt. Der entwässerte, schliefslich getrocknete Niederschlag wird als Dünger verwerthet, die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird in die Mur geleitet.

(1) Dingl. pol. J. **215**, 72. — (2) Compt. rend. **80**, 1144; Bull. soc. chim. **23**, 480; **24**, 286; Chem. Centr. 1875, 410; F. Bode (Dingl. pol. J. **216**, 249) beschreibt den Apparat. — (3) Jahresber. f. 1874, 1101. — (4) Dingl. pol. J. **215**, 251 u. 349.

Schwarz untersuchte die im Kleinen nach dieser Methode bereiteten Massen, und zwar I eine Probe, welche vor dem Trocknen möglichst von der Flüssigkeit getrennt war, und II eine Probe, bei der die wässerige Lösung zum Theil mit dem Niederschlage eingetrocknet wurde :

	I	II
Stickstoff	0·66	1·48
Phosphorsäure	13·91	12·72
Kali	0·50	0·14
Natron	—	0·43
Stickstofffreie organ. Substanz	31·84	28·28
Sand und Thon	10·64	13·17
Wasser, Thonerde u. s. w.	42·45	18·69
Kalk		15·50
Schwefelsäure		9·50.

Man erkennt aus diesen Zahlen, dafs die stickstoffhaltigen Substanzen zum grofsen Theil in der Lösung bleiben und verloren gehen. In der That enthielt der Rückstand, der beim Eindampfen dieser Lösung erhalten wurde : Stickstoff als Ammoniak 12·89 Proc., Stickstoff als organ. Substanz 0·67, Kalk 4·25, Schwefelsäure 38·61, Kali 4·25, Natron 11·71. Dadurch dafs der Niederschlag nicht stark entwässert wird vor dem Trocknen, erhält man jetzt im Grofsen durchschnittlich ein Product von 10 bis 11 Proc. Phosphorsäure und 2·5 bis 2·6 Proc. Stickstoff.

Millot (1) theilt in Anschlufs an Seine früheren (2) Arbeiten über das *Zurückgehen der Löslichkeit von Superphosphaten*, durch die Er zu der Ansicht kam, dafs das Unlöslichwerden der Phosphorsäure durch eine Bindung derselben an Eisenoxyd oder Thonerde bedingt sei, mit, dafs in einem Superphosphat aus Koprolithen der Ardennen, welches im Anfang alle Phosphorsäure in löslichem Zustande enthielt, nach 2 Jahren nur noch 10 Proc. der Phosphorsäure löslich, während 90 Proc. derselben unlöslich geworden waren. Als dieses Phosphat mit heifsem Wasser bis zur Entfernung des Gypses gewaschen war, fand Er

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 187; Dingl. pol. J. 216, 92. — (2) Jahresber. f. 1874, 1146.

dasselbe kalkfrei und bestehend aus den Phosphaten : $Fe_2P_4O_{16}$ (alt $Fe_2O_3 . 2 PO_5$) und $Fe_4P_6O_{21}$ (alt $2 Fe_2O_3 . 3 PO_5$).

P. Pfund (1) benutzt zur Bestimmung des Neutralisationspunktes der Lösungen von *Bleizucker* in den Fabriken, in denen dieses Salz durch Einleiten von Essigsäuredämpfen in Wasser hergestellt wird, in welchem Bleiglätte suspendirt ist, die Thatsache, dafs eine klare neutrale Lösung von Bleizucker mit einer Lösung von 1 Th. Quecksilberchlorid in 100 Th. Wasser in jedem Verhältnifs gemischt werden kann, während die Quecksilberlösung in einer Lösung von basischem Acetate eine weifse Trübung hervorbringt. Man nimmt durch einen Probehahn eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit aus dem Sättigungsgefäfse, filtrirt und versetzt sie nun tropfenweise mit der Quecksilberlösung. Bringen schon wenige Tropfen eine weifse Fällung hervor, so ist die Bleilösung noch stark basisch. Je mehr von der Quecksilberlösung zugesetzt werden kann ehe eine bleibende Trübung entsteht, um so näher befindet sich die Bleilösung dem Neutralisationspunkt. Endlich bei erreichter Neutralität tritt auf Zusatz von der Quecksilberchloridlösung keine Trübung mehr ein.

W. Hampe (2) stellte Versuche an, um die vielfach aufgestellte Behauptung zu prüfen, dafs *wismuthhaltiges Blei bei der Bleiweifsfabrikation* eine graue Farbe liefere. Das Blei aus den Harzer Hütten hat als hauptsächlichste Verunreinigung Wismuth, es ist daher dieses Blei öfter von Bleiweifsfabriken vermieden. Hampe analysirte nun Blei aus verschiedenen Quellen und stellte aus denselben, so wie aus Wismuthlegirungen, welche 0·1 bis 0·04 Proc. Wismuth enthielten, Bleiweifs dar. Er analysirte die Farbe, sowie den Oxydationsrückstand der Metalle und prüfte das Verhalten der Farben mit Oel in dünner Schicht auf Glas und Holz aufgestrichen. Er überzeugte sich, dafs der Wismuthgehalt des Bleis absolut ohne Einflufs auf die Nuance der Farbe ist, dafs bei den relativ wismuth-

(1) Dingl. pol. J. **216**, 336; vgl. übrigens Büchner in Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., **1**, 649. — (2) Berg-Hütten-Salinenwesen im preufs. Staate **21**, Nr. 5 in Am. Chemist **5**, 241.

reichen Legirungen der Wismuthgehalt in dem Rückstand bei der Oxydation sich ansammelt. Alle Anstrichproben färbten sich bei Lichtabschlufs gelb. Hampe kommt zu dem Schlusse, dafs man für möglichst reichlichen Luftzutritt zu sorgen habe, damit sich kein basisches Carbonat bilde, denn Bleiweifs mit einem Gehalt an freiem Bleioxydhydrat färbe sich sehr rasch gelb, wenn es mit Oel gemischt aufgestrichen werde.

Explosive Körper, Zündmassen.

In Dingler's pol. Journal (1) wurde ein Auszug veröffentlicht von dem von W. F. Gintl gelieferten Referat über die Zündwaaren und Explosivstoffe auf der Wiener Ausstellung (Oesterr. officieller Ausstellungsbericht 1874). In diesem Auszuge wird die Fabrikation der *schwedischen Zündhölzer* besprochen. Aus demselben Berichte wurde das Referat über *Zündhölzer* (2) ebenfalls in Dingler's pol. Journal aufgenommen.

A. Nobel (3) liefert eine Beschreibung der *neueren Sprengstoffe*. Die interessante Abhandlung, welche die verschiedenen Erfindungen kritisch bespricht, erlaubt keinen kurzen Auszug.

Fil. Hefs (4) bestimmte die *Entzündungstemperatur explosiver Stoffe*. Wenn man explosive Stoffe langsam erwärmt, detoniren sie bei niedererer Temperatur, als wenn man sie plötzlich erhitzt. Hefs brachte nun, um die Bestimmung von diesen Thatsachen unabhängig zu machen, in das Bad, in welchem bei langsamer Erwärmung eine Substanz explodirt war, bei der Explosionstemperatur eine neue Probe und wiederholte das so oft, bis die Zeit, während der die Proben im Bade bleiben mufsten bis zur Explosion, bei zwei auf einander folgenden Versuchen gleich war. Das Mittel der beiden hier beobachteten Temperaturen wurde als Entzündungstemperatur angenommen. So fand Hefs, dafs reinste

(1) Dingl. pol. J. **215**, 188. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 169. — (3) Am. Chemist **6**, 60 u. 139. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 227.

Schiefsbaumwolle, die nach Lenk's Verfahren in Hirtenberg fabricirt war, bei 250, Kieselguhr-Dynamit bei 230, Schultze's Pulver bei 220·75° sich entzündete. — Diese Methode verlangt viel Zeit. Eine annähernde Bestimmung der Temperatur läfst sich auch in folgender Weise erreichen. Ein starkes horizontal gespanntes Platinblech wird mittelst der Gebläseflamme an der Nähe seines einen Endes erhitzt. Für eine bestimmte Gebläseflamme bestimmt man sodann die Stellen auf dem Blech, auf welchen Cadmium, Zinn, Wismuth, Blei, Antimon u. s. w. schmelzen. Man kann dann mit Hülfe dieses Apparats die Entzündungstemperatur der explosiven Stoffe mit den Schmelzpunkten der Metalle vergleichen.

L. Champion und H. Pellet (1) stellten Versuche an über die Explosion von *comprimirter Schiefsbaumwolle*. Die englischen, für diesen Explosivstoff benutzten Zünder, welche mit gekörntem lockerem Knallquecksilber gefüllt sind, halten Sie für unbequem und gefährlich. Es gelang Ihnen dieselben durch Zündhütchen zu ersetzen, die mit geprefstem Knallquecksilber beschickt waren. Um Schiefsbaumwolle von normaler Trockenheit (2 Proc. Wassergehalt) zu entzünden, reicht eine Kapsel aus Messing von 0·2 mm Wandstärke aus, die 2 g Knallquecksilber enthält. Feuchtere Schiefsbaumwolle verlangt stärkere Zünder. Macht man die Kapseln aus Messingblech von 0·5 mm Dicke, so reichen sie aus um Schiefsbaumwolle mit bis zu 5 Proc. Wassergehalt zu entzünden. Auf der anderen Seite darf aber auch die Dicke des Bleches nicht zu stark genommen werden. Eine Kapsel von Messingblech von 3 mm Dicke brachte selbst als sie mit 5 g Knallquecksilber beschickt war, die Schiefsbaumwolle nicht zur Explosion. Vereinigt man eine gröfsere Anzahl von Zündern, von denen jeder für sich nicht im Stande ist die Explosion zu bewirken, so bewirken sie die Explosion, mag man sie alle zugleich durch den elektrischen Strom entzünden, oder nur einen von ihnen direct in der angegebenen Weise zur Explosion bringen.

(1) Compt. rend. 81, 982.

R. Bender (1) lieferte eine Abhandlung über die Geschichte und die Anwendung des *Dynamits*.

Fil. Hefs (2) bestimmte in verschiedenen *Nitroglycerinpräparaten den Stickstoffgehalt* und kam zu Zahlen, welche beweisen, dafs das Sprengöl des Handels nicht Trinitroglycerin ist, sondern neben diesem jedenfalls Mono- oder Dinitroglycerin enthält. Trinitroglycerin würde 18·5 Proc. Stickstoff enthalten. Am bequemsten zeigt sich die Zersetzung des Sprengöls durch eine alkoholische Kalilauge, in die man Tropfen des Sprengöls hineinfallen läfst. Es bildet sich dann Glycerin und Kaliumnitrat, dessen Menge nach der von Schulze (3) angegebenen Methode bestimmt wird.

Ursprung des Products	Procente Stickstoff	Bemerkung
1. Aus Nobel, Fabrik in Zamky 1872	14·0	Erzeugung nach Nobel.
2. Ebendaher 1873 . . .	16·1	
3. Aus Lithrofracteur von Krebs	18·7	„ nach Krebs und Luckow.
4. Aus Dualin von Ditmar	13·9	„ unbekannt.
5. Aus der Fabrik in Opladen	16·6	„ nach Mowbray, aber ohne Lufteinfuhr.

Trève (4) hat den von Breguet construirten *magnetoelektrischen Minenzünder* so modificirt, dafs mit ihm möglichst viele Zünder auf ein Mal entzündet werden können. Bei Breguet's Apparat ist der zu einem Magneten von 3 bis 6 kg Gewicht gehörige Anker von weichem Eisen auf beiden Schenkeln mit je einer Spule umwickelt. Beim Abreifsen oder Anlegen des Ankers durchläuft ein Inductionsstrom die Spiralen und der beim Abreifsen des Ankers entstehende Strom wurde

(1) Arch. Pharm. [3] **6**, 506. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1874, 257; Dingl. pol. J. **215**, 92. — (3) Jahresber. f. 1872, 881. — (4) Compt. rend. **79**, 1125; Dingl. pol. J. **215**, 184.

von Breguet sehr geschickt benutzt. Trève ersetzt nun den geraden Anker durch ein Hufeisen von weichem Eisen, über dessen beide Schenkel Spulen gewickelt waren. Bei Anwendung eines aus drei Lamellen bestehenden, 2·57 kg wiegenden und 16·50 kg tragenden Magneten war der vom weichen Eisen herrührende Inductionsstrom doppelt so kräftig, als der vom Magnet herrührende. Wurde der Elektromagnet mit weichem Eisenkern durch einen mit Spulen umgebenen Magneten oder ein ebenfalls mit Spulen umgebenes Hufeisen von Stahl ersetzt, so waren in beiden Fällen die Inductionsströme bedeutend schwächer, als beim Elektromagneten mit weichem Eisenkern. Bei allmählicher Verlängerung der Schenkel des Elektromagneten bis zu 6 m Länge machte sich unter der Wirkung eines kräftigen Inductionsstromes von vier Bunsen'schen Elementen der Magnetismus bis ans äufserste Ende bemerklich.

F. Abegg (1) weist darauf hin, dafs man bei der Benutzung der *elektrischen Zündstäbe zur Entzündung von Sprengschüssen* so wie auch bei der Anwendung von Zündschnüren stets die Ladung mit Holzstampfen möglichst fest in das Bohrloch bringen mufs, ehe man den Zünder aufsetzt. Wenn man den Zünder in die lockere Ladung bringt und dann durch Einstampfen von Besatz eine dichtere Beschaffenheit der Ladung nachträglich zu erreichen sucht, so wird sehr leicht der Zünder aus der Ladung herausgezogen und der Schufs versagt.

P. Champion, H. Pellet und M. Grenier (2) besprechen die Benutzung der Elektricität zur Entzündung von Sprengladungen. Einen kurzen Auszug gestattet die sehr umfangreiche Arbeit nicht.

Voisin und Dronier (3) construirten ein *elektro-katalytisches Feuerzeug.* Der galvanische Strom von einer passend eingerichteten Kohlen - Zink - Chromsäure - Batterie, der durch Eintauchen des Zinks in die Flüssigkeit geschlossen wird, wird

(1) Berggeist 1875, 1 in Dingl. pol. J. **216**, 187. — (2) Ann. chim. phys. [5] **5**, 28. — (3) Bull. soc. d'Encourag. 1874, November, 552 u. 659 in Dingl. pol. J. **215**, 50.

durch Kupferstäbchen einer Platinspirale zugeführt, deren Dicke so gewählt ist, dafs sie bei Hellrothgluth einen eben so grofsen Widerstand leistet, als die Batterie. Unter diesen Verhältnissen wird die Platinspirale beim Schliefsen des Stromes in so lebhaftes Glühen gebracht, dafs man mit demselben eine Petroleumätherlampe entzünden kann.

Die *Reibfläche für schwedische Zündhölzer* (1) besteht aus einem Anstrich, welchen man durch Zusammenmischen von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. fein gesiebtem Schwefelkies, 3 Th. Glaspulver, 1 Th. Leim oder Gummi und dem erforderlichen Wasser bereitet.

Mörtel, Thonwaaren, Glas.

Gläfsgen (2) bestimmte den *Gehalt* des Bewurfs von *frisch gemauerten Wänden an* freiem und an durch Kalk gebundenem *Wasser*. Er trocknete Proben der Mörtel, welche durch ein Sieb von 1·5 mm Lochweite getrieben waren, bei 100°, bestimmte den Gewichtsverlust und ermittelte nachher wie viel trockene Kohlensäure von den Proben aufgenommen wurde. Er hatte so die Daten, um auch die Menge des an Kalk gebundenen Wassers zu bestimmen. In einer Reihe von Neubauten wurden zu verschiedenen Zeiten nach dieser Methode die Mörtel untersucht. Gläfsgen kam zu dem Resultate, dafs proportional der Zeit ein constantes Abnehmen der Feuchtigkeit stattfinde, dafs das Austrocknen im Sommer schneller, als im Winter geschehe, dafs dasselbe in freistehenden Häusern rascher verlaufe, als in eingebauten Gebäuden und dafs man die Wohnungen als ohne Gefahr für die Gesundheit beziehbar nennen könne, wenn der Bewurf der Wände noch 1 Proc. Feuchtigkeit enthielte.

(1) Polyt. Notizbl. 1875, 110; Dingl. pol. J. **216**, 98. — (2) Zeitschr. f. Biologie 1874, 246; Dingl. pol. J. **216**, 186.

E. Nicholson(1) bespricht die Verwendung des *Kunkurkalkes* in Indien zu Mörtel. Dieser Kunkurstein, ein aus Wasser abgelagertes Calciumcarbonat, enthält viel Thon. Ein frisch gebrannter Kunkurstein enthielt : Silicate 40·0 Proc., Calciumcarbonat 8·8, Aetzkalk 51·2. Dieser Kalk besitzt bedeutende hydraulische Eigenschaften. Beim Löschen vermehrt er sein Volum indessen beträchtlich, sein Volumgewicht vermindert sich dabei von 1 auf 0·67. Der gelöschte Kunkurkalk wird mit Sand gemischt zu einem Gemenge von folgender Zusammensetzung der trockenen Masse :

1 Vol. Kalk, entsprechend Gewicht	0·67	{ 0·33 Silicate 0·34 Kalk
2 Vol. Sand, entsprechend Gewicht	3·00	
	3·67.	

Dieser Mörtel enthält demnach kaum 10 Proc. seines Trockengewichtes an Kalk. Er erhärtet aber unter Wasser so, daſs er nach einem Monate im Stande ist bis zu 15 Pfund pro Quadratzoll zu tragen. Ein Mörtel, welcher nur 10 Proc. Kalk enthielte und frei von den oben erwähnten Silicaten wäre, würde eine solche Güte auch als Luftmörtel nicht erlangen.

L. Erdmenger(2) lieferte als Ergänzung Seiner früheren Arbeiten (3) Abhandlungen über das *Verhalten des Portlandcements beim Lagern,* deren Wiedergabe indessen nicht möglich ist ohne Mittheilung zahlreicher Tabellen.

A. Aigner(4) bespricht die Herstellung von *Cementröhren für Soolenleitungen in Ischl.* Im bayrisch-tyrolischen Hochgebirg finden sich vielfach in der unteren Tertiärformation Mergellager, von denen einige Schichten eine dem Portlandcement nahezu gleiche Zusammensetzung besitzen. Diese Mergel werden dort auf vorzüglichen hydraulischen Kalk verarbeitet. Am *Ischler* Salzberg findet sich ein Mergel aus der Neocombildung, welcher das Hangende des Salzlagers einnimmt und nach

(1) Chem. News **32**, 82. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 538; **216**, 63; **216**, 503. — (3) Jahresber. f. 1873, 1038; f. 1874, 1129. — (4) Berg.-Hütt. Jahrbuch 1874, 184; Dingl. pol. J. **215**, 420.

Patera folgende Zusammensetzung besitzt. In Salzsäure unlöslicher Rückstand 37·00 Proc., Eisenoxydulcarbonat 10·51, Calciumcarbonat 48·80, Magnesiumcarbonat 2·42. Aus diesem Material wird ein Cement gebrannt, der auf Cementröhren verarbeitet wird. Auf den mechanischen Theil der Abhandlung einzugehen ist hier nicht der Ort.

H. Neuenheuser (1) hat einen *feuerfesten Cement* erfunden, welcher neben nicht ganz 3 Proc. Thonerde 93·05 Proc. Kieselsäure enthält. Mit Wasser vermengt läfst sich diesem Material jede Form und zwar in beliebiger Stärke geben. Man kann von diesem Cement jedes Gewölbe durch Gufs herstellen und dasselbe durch Anzünden des zum Gufs benutzten Gerüstes trocknen, ohne dafs das Gewölbe Risse zeigt. Die Zusammensetzung des Cementes ist der der Dynassteine ähnlich. Er wird sich eignen zur Formung von Oefen für Hüttenbetrieb, zum Füllen der Zwischenräume zwischen den Wänden der feuerfesten Schränke u. s. w.

C. Bischof (2) veröffentlichte eine Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über *Plasticität und Schwindung der Thone*, unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten von J. Aron (3). Die Plasticität eines Thones, d. h. die Fähigkeit desselben mit Wasser einen formbaren Teig zu geben, ist mehr beeinträchtigt durch einen Gehalt an Schluff (unverwitterte Mineraltheilchen), als durch Sand. Ein mit Wasser beladener Thon verdichtet sich, schwindet, wenn ihm das Wasser entzogen wird. Bei Verdunstung des Wassers beim Liegen des Thones an der Luft und beim Brennen tritt solches Schwinden auf. Aron beschäftigte sich zunächst mit dem Schwinden beim Trocknen an der Luft. Das Schwinden schreitet nicht so lange vor, als noch Wasser verdunstet, sondern hört regelmäfsig schon früher auf. Der Thon besteht aus mikroskopischen kugeligen Theilchen. Sobald die Schwindung so weit vorgeschritten

(1) Dingl. pol. J. **219**, 378. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 186. — (3) Notizblatt des deutschen Ziegelvereins **9**, 167, 339; **10**, 181; Dingl. pol. J. **216**, 258, 488; **217**, 47.

ist, dafs durch Verdunstung des Wassers die Kugeln mit einander in Berührung treten, hört das Schwinden auf, die Schwindungsgrenze ist erreicht, das Schwindungswasser ist verdunstet. Das zwischen den Kugeln jetzt noch vorhandene Wasser, das Porenwasser, verdampft ohne weitere Schwindung zu bedingen. Die Plasticität beginnt erst mit einer bestimmten Entfernung der Thonkügelchen von einander durch das Aufnehmen von Wasser, sie hört auf bei einem bestimmten Abstande der Kügelchen von einander. Bei fetterem Thon ist dieser Abstand gröfser, als bei magerem. Bei der Magerung des Thones umhüllen die feinen Kügelchen die unregelmäfsig geformten zersetzten Körper. Solche Magerungsmittel beeinflussen die Gröfse der Schwindung. Als Aron stark glimmerhaltigen Staubsand als Magerungsmittel benutzte, beobachtete Er, dafs bei progressiver Magerung eines Thones die Schwindung bis zu einem bestimmten Punkte zunimmt, wenn man von demselben Wassergehalte des Teiges im Raumtheile ausgeht, und dafs zu gleicher Zeit die Porosität abnimmt. Von diesem Punkte der gröfsten Dichtigkeit an wird durch weitere Magerung die Schwindung bei gleichem Wassergehalte in Raumtheilen wieder kleiner, die Porosität gröfser. Ferner fand Aron, dafs eine mit Quarzsand gemagerte Masse bereits bei Dunkelrothgluth gröfser ist, als in getrocknetem Zustande und dafs von einem gewissen Punkte der Magerung eine solche Masse um so gröfser wird, je stärker sie gebrannt wird. Kohlensaurer Kalk in feiner Korngröfse dem Thon als Magerungsmittel zugesetzt, verkleinert die Schwindung im Ofen bis auf ein sehr geringes Mafs, so dafs damit zugleich dem Scherben eine gewisse Unveränderlichkeit an Ausdehnung und Porosität innerhalb ziemlich weit auseinander gehenden Temperaturen gesichert wird.

C. Bischof (1) suchte durch Versuche festzustellen, ob die von Brongniart (2) aufgestellte Behauptung richtig sei,

(1) Dingl. pol. J. 216, 354. — (2) Traité des arts ceramiques 1, 30.

dafs künstlich genau nach der Analyse gemischter *Thon* sich bei höherer Temperatur anders verhalte, als der natürliche. Er verglich in dieser Beziehung den von Bischof analysirten geschlämmten Thon von Zettlitz und den von Richters analysirten Thon von Saarau mit künstlich nach diesen Analysen hergestellten Gemischen. Er kam zu folgendem Resultate: Die von Brongniart behauptete Differenz tritt leicht hervor, wenn man die Mischung des künstlichen Thones schlechthin nach der Analyse anfertigt, nicht auf die natürlichen Umstände Rücksicht nimmt, namentlich auf ganz besondere Reinigung der Kieselsäure nicht bedacht ist. Wenn man die Kieselsäure sorgfältig mit Salzsäure reinigt und amorphe und krystallinische Kieselsäure in dem Verhältnisse anwendet, in dem sie bei der Analyse gefunden wurden, bekommt man bei den Schmelzproben Resultate, die denen sehr nahe stehen, die man beim Schmelzen der natürlichen Kaoline erhält. Der immerhin beobachtete Unterschied der verstärkten und künstlichen Thone hat vielleicht seinen Grund in dem hydratischen Zustande der natürlichen Verbindungen, in den wohl nie fehlenden organischen, kohligen Substanzen, endlich in der progressiv vermehrten Schmelzbarkeit einer Thonmasse durch eine bis zu einem gewissen Punkte vermehrte Kieselsäuremenge, vorausgesetzt, dafs die Schmelzhitze genügend hoch ist. In physikalischer Beziehung nimmt mit theilweisem Ersatz der chemisch gefällten Kieselsäure durch natürliches Quarzpulver bereits die Wasseraufnahme der Masse ab, ferner deren Volumen und Festigkeit. Mit der relativ gröfseren Menge der hinzufügten künstlichen Kieselsäure überhaupt läfst sich ein Wachsen der Aufnahmefähigkeit an Wasser wie des Volumens der Masse beobachten.

H. Schwarz (1) theilt mit, dafs Er beim Schlämmen von *Kaolin* die verschieden fein vertheilten Massen, in welche das Rohmaterial durch das Schlämmen zerlegt wurde, von nahezu gleicher Zusammensetzung fand.

(1) Dingl. pol. J. **218**, 221.

A. H. Church (1) analysirte den *rothen Thon im Kalk* von Hunstanton in Norfolk. Dieser Thon kann isolirt werden durch Behandlung des zerkleinerten Kalksteines mit verdünnter Salzsäure. Durch Schlämmen kann man dann den fein vertheilten Thon von den gröfseren unlöslichen Stücken trennen. Der Thon zeigte folgende Zusammensetzung :

	lufttrocken	bei 100° getrocknet	geglüht
Wasser	14·73	7·54	—
Kieselsäure	52·87	57·33	62·01
Eisenoxyd	12·81	13·89	15·02
Thonerde	15·65	16·97	18·36
Magnesia	2·65	2·87	3·11
Kali	1·33	1·45	1·56
	100·04	100·05	100·06.

Church ist der Ansicht, dafs dieser rothe Thon in naher Beziehung zu dem rothen Thon stehe, den man bei Gelegenheit der Expedition des *Challenger* aus den gröfsten Tiefen des atlantischen Oceans und der Südsee heraufholte. Er hält diese rothen Thone für Oxydationsproducte des Glauconits.

Constantin (2) giebt folgende Mischung für eine *bleifreie Töpferglasur* an : 100 Th. Natronwasserglas von 50° B., 15 Th. gepulverter Quarz und 15 Th. Kreide von Meudon; oder dieselben Substanzen mit einem Zusatze von 10 Th. Borax. Die letzte Mischung ist freilich theurer, besitzt aber einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die erste. Die erste erfordert eine Temperatur zum Schmelzen, die den Thonwaaren den Charakter des Steingutes ertheilt.

H. Frühling (3) macht darauf aufmerksam, dafs die Verwendung von *Wasserglas in der Bautechnik* nur mit grofser Vorsicht zugelassen werden dürfe. Als Ersatz für Oelanstrich für die äufseren Flächen der Wände und zum Imprägniren von

(1) Chem. News 31, 199. — (2) Bull. soc. d'Encourag. März 1875, 166; Dingl. pol. J., 216, 93. — (3) Dingl. pol. J. 217, 421 aus deutsche Bauzeitung 1875, 78.

Holz sei Wasserglas durchaus zu verwerfen. Ebenso sei die Verwendung von Wasserglas zum Schutz von Metallen nicht rathsam. In allen diesen Fällen trete das Alkalicarbonat, das bei der Zersetzung des Wasserglases durch die Wirkung der Luft entstehe, störend auf. Zweckmäſsig erklärt Er die Benutzung von Wasserglas zum Schutz von Theaterdecorationen vor Feuergefahr und zur Fabrikation von künstlichen Steinen (nach Ransome (1)).

R. Wagner (2) berechnet, daſs bei der Verwendung von *Glaubersalz zur Glasfabrikation* allein in England, unter der Voraussetzung, daſs nur 26 Proc. von dem dort producirten Sulfat in Glashütten verarbeitet werden, jährlich 585915 Centner Schwefel verloren gehen. Er ist der Ansicht, daſs dieser Verlust vermieden werden könnte, wenn in den Sodafabriken aus dem Sulfat direct Natriumsilicat hergestellt und dieses den Glashütten geliefert würde. Die auftretende schweflige Säure würde in diesen Fabriken leichter verwerthet werden können, als in den Glashütten. Bei diesem Vorschlage wird Wagner durch Fr. Bode unterstützt.

F. Guhrauer (3) stellt, um aus Glaubersalz ein farbloses Glas zu erzielen, aus den Rohmaterialien (Sand, Glaubersalz, Kalk, Kohle) zunächst *Calcinglas* dar, indem Er das Gemenge bis zur Zähflüssigkeit erhitzt in kaltes Wasser fliefsen läſst. Das dann getrocknete Calcinglas wird nachher auf Zusatz von Glasbrocken und Braunstein fertig geschmolzen. Es soll in dieser Weise die reducirende Wirkung der Kohle auf den Braunstein umgangen werden.

In Bezug auf den Vorschlag von O. Schott, in der *Glasfabrikation Sodarückstände* zu verwerthen, bemerkt G. Lunge (4), daſs eine solche Verwendung in England längst üblich sei, daſs die Sodarückstände übrigens umsonst abgegeben würden und daſs dieselben wegen ihres Gehaltes an Thonerde, Eisenoxyd,

(1) Jahresber. f. 1872, 988. — (2) Dingl. pol. J. 215, 70. — (3) Dingl. pol. J. 215, 358. — (4) Dingl. pol. J. 216, 375.

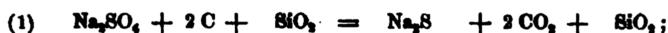
Gyps u. s. w. nur zu ganz geringen Glassorten verschmolzen werden könnten.

O. Schott (1) spricht sich über die *Constitution des Glases* dahin aus, dafs dasselbe ein Gemenge von amorphem Alkalisilicat (-borat) und krystallisirbarem Calciumsilicat sei. Das Natriumsalz löst bei der hohen Temperatur das Calciumsalz auf und verhindert letzteres durch seine Zähflüssigkeit während des Erkaltens an der Krystallisation. Die Zusammensetzung des Glases kann man also durch die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}xNa_2O\\ yCaO\end{matrix}\right\}zSiO_2$ ausdrücken. Die quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile sind aus Utilitätsgründen für jede der technisch wichtigen Glasarten verschieden zu wählen. Eine Normalformel des Glases will daher Schott nicht aufstellen. Er kommt aber durch Schmelzversuche, auf die näher einzugehen hier nicht der Ort ist, zu dem Resultate, dafs man bei einem Verhältnifs von $Na_2O : CaO = 1 : 1$ nicht unter 67 Proc. Kieselsäure im Glase heruntergehen darf, wenn nicht zu leicht Entglasung eintreten soll. Ein solches Glas entspricht etwa der Formel $\left.\begin{matrix}Na_2O\\ CaO\end{matrix}\right\}5\,SiO_2$. Vermehrt man den Gehalt des Glases an Natriumsilicat, so entglast das Glas auch schon bei geringerem Kieselsäuregehalte nicht leicht, ein gutes, beim Erkalten amorph bleibendes Glas hatte z. B. eine der Formel $\left.\begin{matrix}2\,Na_2O\\ CaO\end{matrix}\right\}4\,SiO_2$ entsprechende Zusammensetzung mit 57·1 Proc. Kieselsäure.

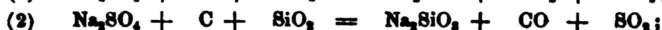
O. Schott (2) stellte Untersuchungen an, um die *chemischen Vorgänge beim Schmelzen des Glassatzes* klar zu legen. Der chemische Procefs bei der Verwendung eines Gemisches von Caliumcarbonat, Soda und Kieselsäure ist einfach der, dafs die Carbonate zunächst zusammenschmelzen und erst bei höherer Temperatur unter lebhafter Kohlensäureentwickelung auf die Kieselsäure einwirken. Nicht so einfach sind die Vorgänge beim

(1) Dingl. pol. J. 216, 346. — (2) Dingl. pol. J. 215, 529; Chem. Centr. 1875, 475.

Schmelzen eines Satzes, in dem an Stelle der Soda Natriumsulfat und Kohle Anwendung finden. Schott beobachtete, dafs während des ersten Schmelzens der Rohmaterialien die Wärme so schlecht geleitet wird, dafs nach 3- bis 4stündigem Erhitzen des Hafens auf Weifsgluth am Rande nur Schmelzung eingetreten war, während der ungeschmolzene Rest noch sandig und kaum glühend war. Am Rande war das geschmolzene Glas trübe von noch nicht verschmolzenem Sande und kleinen Gasblasen. Zwischen dem festen Kern und dem geschmolzenen Rande war die mittlere Zone braun gefärbt von Schwefelnatrium, sie enthielt auch noch Stücke von unverändertem Calciumcarbonat. Erst in der zweiten Phase des Processes, dem Lauterschmelzen, tritt lebhafte Gasentwickelung auf. Kohle und Kieselsäure können auf Natriumsulfat nach einer der Gleichungen wirken :



$$(1)\quad Na_2SO_4 + 2\,C + SiO_2 = Na_2S + 2\,CO_2 + SiO_2;$$



$$(2)\quad Na_2SO_4 + C + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO + SO_2;$$



$$(3)\quad 2\,Na_2SO_4 + C + 2\,SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + CO_2 + 2\,SO_2.$$

Schon die Menge der in der Technik benutzten Kohle im Verhältnisse zu der Menge des Sulfates schliefst die erste Gleichung aus, ganz abgesehen davon, dafs der Schwefel in Form einer gasförmigen Verbindung aus der Beschickung entfernt werden soll. Das Nichtauftreten von Kohlenoxyd bei der Schmelzung spricht gegen die zweite Gleichung. Ein Versuch, bei dem eine Glasmischung (70·4 g Sulfat, 3·4 g Kohle, 57·2 g Calciumcarbonat, 120·0 g Sand) in einem Porcellankolben so erhitzt wurde, dafs die Zersetzungsgase durch eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür, durch eine Lösung von Kaliumpermanganat und endlich in eine ammoniakalische Chlorbaryumlösung geleitet werden konnten, zeigte, dafs nur kleine Mengen von Kohlenoxyd von der ersten, grofse Mengen von schwefliger Säure von der zweiten und grofse Mengen von Kohlensäure von der dritten Lösung absorbirt wurden. Kohlensäure und schweflige Säure sind danach die in gröfster Menge unter den angedeuteten Verhältnissen gebildeten Gase. Die Quelle derselben braucht aber nicht allein der Procefs zu sein, der nach der oben als dritte angeführten

Gleichung verläuft. Schott überzeugte sich durch directe Versuche, dafs Kohlenoxyd auf Natriumsulfat für sich und bei Gegenwart von Kieselsäure in folgender Weise wirkte:


$$4\,CO + Na_2SO_4 = Na_2S + 4\,CO_2;$$


$$CO + Na_2SO_4 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + SO_2 + CO_2.$$

Auch das vorübergehend auftretende Schwefelnatrium kann im Glassatz auf das Sulfat einwirken nach der Gleichung:


$$Na_2S + 4\,SiO_2 + 3\,Na_2SO_4 = 4\,Na_2SiO_3 + 4\,SO_2.$$

Die reducirende Wirkung, die hier das Schwefelnatrium ausübt, führt Schott auf den Gedanken, auch andere Schwefelmetalle könnten in gleicher Weise wirken. Er weist darauf hin, dafs vielleicht die Sodarückstände durch ihren Gehalt an Schwefelcalcium zugleich als Reductionsmittel und als kalkliefernde Substanz in die Glassätze zu bringen sein möchten.

Das Calciumcarbonat wird vom Glase aufgenommen nach der Gleichung:


$$Na_2SiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + CO_2.$$

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs die Bildung des Glases aus Kieselsäure, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Kohle nach den beiden Gleichungen verläuft:


$$2\,Na_2SO_4 + C + 2\,SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + 2\,SO_2 + CO_2$$


$$\text{und}\quad Na_2SiO_3 + CaCO_3 + SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + CO_2.$$

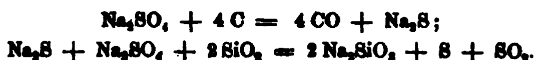
E. Fremy (1) spricht Seine Ansichten aus über die Vorgänge bei der *Bildung und Raffination des Glases.* Bei der Einwirkung der Materialien auf einander entstehen in der Glasmasse Gase, welche bei dem Raffiniren vollständig ausgetrieben werden. Ueber die Natur dieser Gase suchte Fremy klar zu werden. Die Einwirkung von Kieselsäure, Natriumsulfat und Kohle kann nach folgenden Gleichungen verlaufen:


$$SiO_2 + Na_2SO_4 + C = Na_2SiO_3 + CO + SO_2$$


$$\text{oder}\quad SiO_2 + Na_2SO_4 + 3\,C = Na_2SiO_3 + 3\,CO + S.$$

(1) Compt. rend. 91, 1154.

In demselben Verhältnisse treten aber auch dieselben Gase auf, wenn man sich die Glasbildung nach folgenden Gleichungen verlaufend denkt :



$$Na_2SO_4 + 4\,C = 4\,CO + Na_2S;$$
$$Na_2S + Na_2SO_4 + 2\,SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + S + SO_2.$$

Durch directe Versuche überzeugte sich Fremy, dafs die gasförmigen Körper in der That in dem angegebenen Verhältnisse auftreten. Die Ansicht von Ihm, dafs das zuerst gebildete Schwefelnatrium reducirend auf das Sulfat einwirke, wird auch dadurch unterstützt, dafs es Ihm gelang Glas zu erhalten aus einem Gemenge von Kieselsäure, Natriumsulfat und Sodarückständen, also Schwefelcalcium. — Zur Gewinnung eines farblosen Glases ohne Blasen ist es nöthig, auf das Sorgfältigste darauf zu sehen, dafs der im Glase vorhandene Ueberschufs von Sulfat nicht reducirt wird, es würde sonst unfehlbar die Bildung von Gasen aufs Neue beginnen. Oder man mufs durch die Operation des Pohlens für rechtzeitige Reduction und Entfernung des Sulfates sorgen.

Kämmerer (1) untersuchte *Wasserstandsgläser*, die in der oberen Metallfassung, also im Dampfraume, wahrscheinlich durch die Wirkung dort condensirten destillirten Wassers, zerfressen waren. a ist die Zusammensetzung des unveränderten, b die des zerfressenen Theiles :

	a	b
Kieselsäure	69·554	70·118
Kalk	15·086	14·941
Magnesia	0·421	0·377
Kali	0·405	0·423
Natron	13·614	13·014
Eisenoxydul	0·330	0·387
Manganoxydul	Spur	Spur
Thonerde	0·421	0·374
Bleioxyd	Spur	Spur
	99·831	99·634.

(1) Zeitschr. Ver. deutsch. Ingenieure 1875, 389; Dingl. pol. J. 217, 340.

Durch das Wasser war demnach dem Glase namentlich Natron entzogen, der Kieselsäuregehalt dadurch vergröfsert.

H. E. Benrath (1) veröffentlichte einen Aufsatz über die Zusammensetzung des *Prefsglases*. Um durch Einpressen in die Form leicht gestaltet werden zu können, ohne dafs man die Form zu stark heizen mufs, ist es nöthig, dafs das Glas leicht schmelzbar ist, dafs es nicht zu schnell aus dem plastischen in den starren Zustand übergeht, und dafs es sich vor der Ofenmündung rasch wieder erweichen läfst. Diesen Anforderungen entsprach früher nur das Bleikrystallglas, dessen Zusammensetzung nach Analysen von Salvetat (I) und von Benrath (II), welch letzterer ein Barasat'sches Prefsglas von 3·326 spec. Gew. analysirte, folgende war :

	I	II
Kieselsäure	51·1	50·18
Thonerde (Eisen u. Mangan)	1·3	0·14
Bleioxyd	38·3	38·11
Natron	1·7	—
Kali	7·6	11·62
	100·0	100·05.

Solches Glas war indessen einerseits zu theuer, andererseits für die immer dickwandigen geprefsten Gegenstände zu schwer. Ein Ersatz des Kali durch Natron war der erste Schritt, um diese Uebelstände zu beseitigen. In einem neueren englischen Prefsflintglas, mit der Marke Rd versehen und von dem spec. Gew. 2·874, fand Benrath :

Kieselsäure	61·27	Proc.
Thonerde (Eisen u. Mangan)	0·68	„
Bleioxyd	22·36	„
Kalk	1·05	„
Natron	7·55	„
Kali	7·07	„
	99·98.	

Die Zusammensetzung erzielt man durch Verschmelzen eines Gemenges von 300 Th. Sand, 110 Mennige, 10 Kreide, 70 Soda,

(1) Sprechsaal 1875, 227 in Dingl. pol. J. 218, 275.

60 Pottasche. Von anderen Fabrikanten wurde das obige Ziel angestrebt durch Ersatz von Bleioxyd durch Baryt und Kalk. So verarbeitete nach einer Mittheilung von C. Nehse P. Regout in Maastricht einen Satz, welcher enthielt :

Sand 300 Th.; Mennige 80; Kalkstein 40; Witherit 40; Potasche 80; Salpeter 10,

und welcher ein Glas lieferte von der Zusammensetzung :

Kieselsäure 61·9; Blioxyd 16·0; Kalk 4·5; Baryt 6·3; Kali 11·3.

Ein neueres englisches leichtes Prefsglas besafs nach Benrath's Analyse folgende Zusammensetzung :

Kieselsäure 74·19 Proc.; Schwefelsäure 0·28; Bleioxyd 0·86; Eisenoxyd (Mangan, Thonerde) 0·58; Baryt 5·16; Kalk 2·88; Natron 17·02. Dieses Glas besafs das spec. Gewicht 2·524.

Benrath weist schliefslich darauf hin, wie wichtig es sei, die Rolle zu ermitteln, die der Baryt im Glase spiele; Baryt könne wahrscheinlich in den Gläsern die Stelle des Bleioxydes übernehmen.

O. Schott (1) bespricht in einer längeren Abhandlung die *Krystallisationsproducte im gewöhnlichen Glase.* Vor dem Beginn der Krystallbildung im Glase bildet sich auf demselben durch Verdampfung von Alkali eine Haut, die zuerst die Farben dünner Blättchen zeigt, nachher aber opak und weifs wird. Unter dieser Haut bilden sich in Folge von weiterer Verflüchtigung von Alkali Bläschen und von diesen aus beginnt die Krystallisation. Zuerst zeigen sich unvollständig ausgebildete Krystallwachsthumsformen, später vereinigen sich dieselben zu compacten Krystallen. Im Wesentlichen besteht die Bildung von Krystallen in einer Trennung der amorphen von den krystallinischen Bestandtheilen des Glases. Calciumsilicat bildet nach Schott die Krystalle. Er vergleicht das Glas mit einer heifs gesättigten Salzlösung. Das Alkalisilicat bildet das Lösungsmittel für das Calciumsilicat. Bei höherer Temperatur ist das Calciumsilicat leichter löslich, bei Erniedrigung der Temperatur

(1) Pogg. Ann. 155, 422; Dingl. pol. J. 218, 151.

scheidet es sich ab. Sehr leicht aber geht die Lösung des Calciumsilicats in dem Natriumsilicat in übersättigten Zustand über; in solchem befindet es sich im gewöhnlichen Glase. Nur wenn das Glas längere Zeit glühend erhalten wird, finden die Moleküle des Calciumsilicates Gelegenheit, sich zu vereinigen. Außer den rhombischen Krystallen des Calciumsilicates finden sich in manchen aus unreinen Materialien gewonnenen Glassorten hexagonale Krystalle von Thonerde.

De la Bastie (1) (Richmond, Departement Ain) stellt *Hartglas* dar, indem Er Glas bis zum Erweichen erwärmt und dann in ein flüssiges erwärmtes Bad von Oel, Fett, Wachs, harzigen oder bituminösen Substanzen eintaucht. Versuche, welche mit so behandeltem Glase angestellt wurden, zeigten, daſs eine Scheibe von 6 mm Dicke durch ein Gewicht von 100 g zertrümmert wurde, als dasselbe 0·8 m hoch auf dieselbe fiel. Eine Scheibe von 3 mm Dicke hielt den Fall desselben Gewichtes aus 5·5 m Höhe aus, zerfiel aber, als das Gewicht von einer Höhe von 5·75 mm wirkte, in sehr kleine Stückchen. Ein Streifen von gehärtetem Glas hielt die Hitze einer Flamme aus ohne zu zerspringen. Der Streifen blieb auch unverändert, als er heiſs in kaltes Wasser Wasser eingetaucht und naſs wieder in die Flamme gebracht wurde. Pilati (2) untersuchte blaues gehärtetes Glas. Dasselbe besaſs ein spec. Gew. von 2·522, eine Härte 5 und die Zusammensetzung : Kieselsäure 68 Proc., Kalk 10, Thonerde 2, Alkalien 17, Magnesium, Eisen, Chlor und Kobaltverbindungen in Summa 3.

Perry P. Nursey (3) beschreibt de la Bastie's Methode der Fabrikation von *Hartglas* und die Eigenschaften des letzteren.

A. Bauer (4) gelang es, *Hartglas* darzustellen durch Erwärmen von Glas bis zum beginnenden Weichwerden und Ein-

(1) Deutsche Industrieztg. 1874, Nr. 2788; Dingl. pol. J. 215, 186. — (2) Glashütte 1875, 10; Dingl. pol. J. 215, 187. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 5, 1007. — (4) Wochenschr. niederösterr. Gewerbevereins 1875, 81; Dingl. pol. J. 215, 381.

tauchen desselben in auf 200° erhitztes Paraffin. Mit dem Paraffin liefs Er das Glas nachher abkühlen. Ein so behandeltes Glas besitzt ein gröfseres spec. Gew. als vor dem Härten. Von 2·429 bis 2·438 des gewöhnlichen Glases stieg das spec. Gew. auf 2·460 bis 2·468. Ein solches gehärtetes Glas läfst sich mit dem Diamant nicht schneiden, es zerfällt ähnlich, wie Glasthränen. Bauer sucht den Grund der Wirkung der raschen Abkühlung in dem Erhalten der Homogenität des Glases. Beim langsamen Abkühlen kann sehr leicht eine Entmischung des homogenen Gemisches von Silicaten eintreten, bei rascher Abkühlung liegt diese Gefahr weniger nah.

Luynes und Feil (1) bestätigen, dafs *Hartglas* beim Zerbrechen sich ähnlich verhält wie Glasthränen. Eine Scheibe von Hartglas kann indessen in ihrem Mittelpunkte durchbohrt werden ohne zu zerbrechen. Eine quadratische gehärtete Spiegelscheibe von Saint-Gobain zeigte im polarisirten Lichte ein dunkeles Kreuz, dessen Balken parallel mit den Seiten des Quadrates verliefen. Nach der Richtung dieser Balken läfst sich die Platte zersägen und zerschneiden ohne zu zerbrechen; aufserhalb dieser Linien gelingt eine solche Bearbeitung nicht.

Pocklington (2) überzeugte sich durch optische Untersuchungen von *Hartglas*, dafs der Zustand des Glases genau derselbe ist wie bei starker Compression von Glas. Die Eigenschaften des Hartglases sind nach Ihm vorzugsweise dadurch bedingt, dafs die mittlere Schicht von gewöhnlichem Glase auf beiden Seiten von rasch abgekühltem Glase umgeben ist. Bei der kleinsten Verletzung der Grenzen, in denen die verschiedenen Spannungen neben einander liegen, zerfällt das Glas zu Staub. Mit einer mit Terpentinöl befeuchteten Feile läfst sich Hartglas bearbeiten, auch kann man dasselbe auf einem Steine mit Sand bei gehöriger Vorsicht schleifen. Allerdings mufs das Glas, welches so bearbeitet werden soll, sehr gleichmäfsig ge-

(1) Compt. rend. 81, 841; Dingl. pol. J. 218, 181. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 5.

härtet sein. Flufssäure greift die weichen Stellen des Glases kräftiger an als die harten. Es entstehen Wellenlinien auf der Oberfläche, welche genau den Farbenlinien, die das Glas im polarisirten Lichte zeigt, entsprechen.

O. Schott (1) bespricht den Grund für die eigenthümliche *Veränderung des Glases beim Härten.* Er fafst den Vorgang rein physikalisch auf und vergleicht die Eigenschaften des gehärteten Glases mit der einer Glasthräne.

Ed. Hagenbach (2) beobachtete, dafs *Gläser, welche ohne äufsere Veranlassung plötzlich zerspringen,* im polarisirten Lichte Farben zeigen. Diese Gläser befinden sich demnach durch zu schnelle Abkühlung in einem Zustande innerer Spannung, ähnlich wie die sogenannten Bologneserflaschen. An gut gekühlten Gläsern konnte Hagenbach im polarisirten Lichte keine deutlichen Farbenerscheinungen beobachten. Er räth daher, beim Ankauf von Gläsern solche zu vermeiden, welche im polarisirten Lichte deutliche Farben zeigen.

M. Hock (3) beschreibt folgendes Verfahren zum *Aetzen von Glas mit Flufssäure.* Die Zeichnungen, welche auf das Glas geätzt werden sollen, werden zunächst auf Papier gedruckt. Ungeleimtes, möglichst gleichförmiges Papier wird mit einer Lösung von Ammoniumsulfat getränkt, getrocknet und dann mit Stärkeleister überzogen, der durch Gummigutt gelb gefärbt ist. Nach dem Trocknen wird auf diese mit Stärkekleister bedeckte Seite des Papiers das Bild aufgedruckt mit einer Druckfarbe, die aus (syrischem) Asphalt, venetianischem Terpentin, Bienenwachs und Terpentinöl dargestellt ist. Die Druckplatten, welche mit dieser Farbe bewalzt werden, enthalten die Zeichnungen tief eingeschnitten, so dafs dieselben auf dem bedruckten Papier weifs auf dunkelem Grunde erscheinen. Die frisch bedruckten Papiere werden mit der Druckfläche nach unten auf das Glas gelegt, fest angedrückt und darauf mit Hülfe einer in Wasser

(1) Dingl. pol. J. 216, 75. — (2) Pogg. Ann. 155, 479; Dingl. pol. J. 218, 181. — (3) Dingl. pol. J. 215, 129.

eingetauchten Rolle aus Flifespapier durchfeuchtet. Man kann nun das Papier abziehen, die Zeichnungen haften am Glase. Durch 5 Minuten dauerndes Erwärmen auf 100 bis 150° wird das Terpentinöl verflüchtigt, die Harzmischung zum Schmelzen gebracht, so dafs deren Dicke rings um die freien Bildflächen gleichmäfsig wird. Nachdem nun die ganze Glasfläche, welche nicht geätzt werden soll, mit einem rasch trocknenden Asphaltlack überzogen wurde, bringt man die Gegenstände in verdünnte wässerige Flufssäurelösung. In dieser werden sie an einer Axe, die das Eindringen der Säure in das Innere der Gefäfse verhindert, in Drehung versetzt. Ist die Aetzung hinreichend tief, so bringt man die Gegenstände in reines Wasser. Nachdem dann mit Aetznatron die Harzschicht entfernt ist, schleift man den Grund in gewöhnlicher Weise matt. Die Flufssäure stellt man sich am einfachsten selbst dar und zwar sehr zweckmäfsig aus Kryolith, einmal wegen der gröfseren Ausbeute, andererseits wegen der Löslichkeit und Verwendbarkeit der dabei entstehenden Sulfate von Natrium und Aluminium. Nach einigem Gebrauch kann man die geschwächte Flufssäure durch Zusatz von Schwefelsäure wieder brauchbar machen. Am leichtesten ist Bleiglas zu ätzen, bei dem auf 100 Th. Sand 10 Th. Mennige verschmolzen werden. Kali-Kalk-Gläser sind sehr schwer zu ätzen.

L. W. Möser (1) giebt folgende Vorschrift für die *Glasvergoldung mit Blattgold zur Herstellung von Glasschildern*. Auf das am Zweckmäfsigsten mit Lappen und Kreidepulver gereinigte Glas trägt man eine warme Lösung von 5 g Gelatine in 1 l Wasser auf. Ueber diese Schicht wird eine Lage Blattgold glatt aufgestrichen. Nach dem Trocknen folgt eine neue Schicht Gelatine, ein neues Blatt Gold und so fährt man fort, bis die Goldschicht stark genug ist. Auf diese Goldschicht malt man nun mit Asphaltlack die Schrift verkehrt auf. Nach dem Trocknen weicht man mit Wasser das Gold an den nicht bemalten

(1) Gewerbeblatt für Hessen 1875, 98; Dingl. pol. J. 216, 189.

Stellen auf und wäscht es ab. Ueberzieht man nun die Schriftseite noch mit einer dunkelen Oelfarbe, so ist die Vergoldung von der anderen Seite schön sichtbar und dauerhaft.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

Eichhorn (1) zieht aus Seinen Versuchen über *Absorptionserscheinungen der Ackererde* folgende Schlüsse. Wasserhaltige Doppelsilicate von Aluminium und Calcium (Chabasit, Stilbit) absorbiren Ammoniak aus Lösungen von Chlorammonium und Ammoniumphosphat sehr stark. Wasserfreie, durch Salzsäure nicht aufschliefsbare Silicate (Feldspath) absorbiren Ammoniak nicht. Etwas Ammoniak nehmen solche Silicate auf, die wasserfrei, aber durch Säuren zersetzbar sind (Leucit, Hochofenschlacke). Durch Zerstörung der wasserhaltigen Silicate (Glühen oder Behandlung mit Salzsäure und Natronlauge) verlieren die Gesteine ihre absorbirende Kraft. Wasserfreie Silicate werden durch Behandlung mit Kalkhydrat unter Aufnahme von Kalk und Wasser absorptionsfähig. Calciumcarbonat entzieht einer Lösung von Chlorammonium nur wenig Ammoniak, mehr einer solchen des Phosphates. Humussaurer Kalk und Torf nehmen aus Chlorammonium (Chlorkalium) viel Ammoniak (Kali) auf unter Abgabe von äquivalenten Kalkmengen an die Salzsäure. Reine Humussäure und mit Salzsäure ausgezogener Torf absorbiren viel schwächer als die kalkhaltigen Substanzen. Das Chlor des Chlorammoniums (Chlorkaliums) fand sich bei diesen Versuchen nicht absorbirt in dem Filtrat als Chlorcalcium oder bei Abwesenheit von Kalk als freie Salzsäure. Die Phosphorsäure wird aus einer Lösung des Ammoniumsalzes durch Chabasit und Stilbit sehr stark absorbirt. Ebenso nimmt Kreide aus der Lösung viel Phosphorsäure auf, dieselbe vermehrt aber durch Zu-

(1) Landwirthschaftliche Jahrbücher 4, 1 in Dingl. pol. J. 216, 92.

satz zum Chabasit die Absorptionskraft des letzteren nicht, weder in Bezug auf Ammoniak, noch auf Phosphorsäure. Aus Superphosphatlösungen wird die Phosphorsäure besonders schnell absorbirt durch humussauren Kalk, weniger schnell, aber auch vollständig, durch saures Calciumcarbonat und Kreide. Stilbit, Brauneisenstein, Kaolin, Humussäure nehmen Phosphorsäure aus Superphosphaten nicht oder kaum auf.

W. Pillitz (1) stellte Versuche an über die *Bodenabsorption*. Er glaubt, daſs durch die bisherigen Untersuchungen folgende Punkte bestimmt klar gelegt wurden : 1. Jede Ackererde besitzt in Bezug auf Kali- und Phosphorsäureabsorption einen bestimmten Aussättigungspunkt, über welchen hinaus eine weitere Aufnahme nicht mehr stattfindet, vorausgesetzt, daſs neutrale Lösungen angewendet werden. 2. Zur Aussättigung einer gegebenen Ackererde ist ein gewisses Minimum in der Concentration der Flüssigkeit erforderlich. Dieses Minimum ist abhängig von der Natur der Erde. Bei der Geisenheimer Erde z. B. beträgt es 7 Proc. Salmiak in der Lösung. Bei Vermehrung der Flüssigkeitsmenge und bei Erhöhung der Concentration wurde doch nicht mehr als 0·5 Ammoniak aufgenommen. 3. Die zur Aussättigung der Erde nöthige Menge der absorbirten Substanzen steht in directem Verhältniſs zur Erdmenge. n mal so viel Erde absorbirt n mal so viel der Stoffe. 4. Die Aufnahme von Kali und Ammoniak erfolgt in äquivalentem Verhältniſs. 5. Die Aussättigung eines Bodens mit einer Basis vermag das Absorptionsvermögen für eine Säure nicht zu alteriren. 6. Die Bestandtheile von Kaliumphosphat werden von dem Boden nicht in dem Verhältniſs aufgenommen, in welchem sie in dem Salze enthalten sind.

Auf Grund dieser Thatsachen glaubt Pillitz in Bezug auf die Frage, ob die Absorption der Ackererde ein chemischer oder mechanischer Vorgang sei, die Ansicht gerechtfertigt, daſs kein Unterschied bestehe in der Absorption von Kali, Ammoniak und Phosphorsäure, und daſs voraussichtlich bald die chemische Natur

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 55, 282.

dieser Vorgänge klar erkannt sein würde. Er stimmt in dieser Ansicht nicht überein mit W. Knop (1), welcher die Absorption der Phosphorsäure für einen chemischen Vorgang hält und auch die Aufbewahrung von Kali und Ammoniak im Boden auf chemische Gründe basiren zu müssen glaubt, während Seiner Ansicht nach die Einleitung der Absorption von Kali und Ammoniak durch nicht chemische Vorgänge geschieht.

J. Frey (2) stellte Untersuchungen über das *Absorptionsvermögen der Ackererde* an und kam bei denselben dazu, im Wesentlichen die von W. Knop früher aufgestellten Sätze zu bestätigen. Die an aufgeschlossenen Silicatbasen reichen Böden besitzen ein hohes Absorptionsvermögen. Die Menge der aufgeschlossenen Silicatbasen ist aber nicht allein maßgebend, die Böden müssen zugleich plastisch, an feinstem Thone reich sein. Ein hoher Eisengehalt im Thon bedingt keine höhere Absorption.

P. Truchot (3) ist der Ansicht, daſs der *Boden den Stickstoff der Luft* absorbirt durch seinen Gehalt an Humussäure. Je reicher ein Boden an solchen kohlenstoffhaltigen Körpern ist, um so mehr absorbirt er den Stickstoff, und erst wenn der Stickstoff an Humussubstanzen gebunden ist, dient er den Pflanzen als Nahrung.

S. de Luca (4) beobachtete, daſs die *vulkanische Erde* von der Solfatara in Puzzuoli *Ammoniak zu absorbiren* vermag, wenn Luft und Feuchtigkeit zugleich auf dieselbe einwirken. Bei Abschluſs der Feuchtigkeit nimmt die Erde kein Ammoniak aus der Luft auf. Luca erklärt dieses Verhalten durch die Bildung von Säuren aus dem Schwefel und Arsen der vulcanischen Erde bei Gegenwart von Luft und Wasser.

P. Truchot (5) kommt durch Untersuchungen des granitischen und vulcanischen *Bodens der Auvergne* zu dem Ausspruch, daſs der Gehalt eines Bodens an Phosphorsäure mehr

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1875, 241. — (2) Landw. Vers.-St. 1875, 3; Chem. Centr. 1875, 314. — (3) Compt. rend. **81**, 945. — (4) Compt. rend. **80**, 674; Chem. News **31**, 178. — (5) Compt. rend. **81**, 1027.

Beachtung verdiene bei der Beurtheilung der Fruchtbarkeit, als der Gehalt an Kali.

A. Joannon (1) beschreibt Sein Verfahren, um mit *Salz durchtränkten Boden* an der Küste des Mittelmeeres *fruchtbar zu machen*. Er liefs in den Boden Drainröhren legen, arbeitete ihn sodann auf eine Tiefe von 50 bis 60 cm um und liefs nun während 3 bis 5 Monaten, je nach der Festigkeit des Bodens, süfses Wasser durch den Boden sickern. Nach dem Abtrocknen wurde der Boden wieder bearbeitet, gedüngt und dann bebaut. Die Resultate waren sehr zufriedenstellend.

Menier (2) weist auf die grofse Bedeutung hin, die das genügend feine *Pulverisiren des Düngers* besitzt in Bezug auf die Intensität und die Schnelligkeit der Wirkung desselben.

S. P. Sharples (3) bespricht die Gesichtspunkte, die man heute bei der *Werthbestimmung von Düngern* berücksichtigen mufs.

Eug. Risler (4) berichtet über den *dauernden Werth des Düngers für die Güte des Bodens*. Er stützt sich vorzugsweise auf Beobachtungen, welche J. B. Lawes auf Seinem Gute in Rothamstedt machte. Er berücksichtigt die Wirkung von zugekauftem Viehfutter, von Pferdedünger, Oelkuchen, Knochen, Chilisalpeter, Ammoniumsulfat, Kalksuperphosphat, Guano, Kalk und Mergel und giebt an, wie viel von diesen Düngemitteln im ersten Jahre dem Boden entnommen wird, wie viel von denselben aber für spätere Ernten im Boden aufgespeichert bleibt.

H. Vohl (5) untersuchte *entfetteten und gedämpften Polarfischguano*, wie ihn die Firma Otto Radde in Hamburg in den Handel bringt. Während die früher gebrauchten Fischguanosorten eine sehr schwankende Zusammensetzung besafsen und durch ihren grofsen Fettgehalt der Fäulnifs nur schwer anheimfielen, hat Radde jetzt ein Product gewonnen, dessen Gehalt an Phosphorsäure zu 12, dessen Gehalt an nicht flüch-

(1) Compt. rend. 90, 891. — (2) Ann. chim. phys. [5] 4, 291. — (3) Am. Chemist 6, 168. — (4) Ann. chim. phys. [5] 4, 557. — (5) Dingl. pol. J. 215, 461.

tigem Stickstoff zu 8 Proc. garantirt wird und das schon bei 11° im feuchten Zustande in Fäulnifs übergeht. Als Mittelzahlen von drei übereinstimmenden Analysen giebt Vohl folgende:

Phosphorsäure	18·894	37·697 Asche.
Kalk	16·431	
Magnesia	0·468	
Chlornatrium	1·392	
Chlorkalium	Spur	
Eisenoxyd	0·023	
Sand	1·534	
Kohlensäure	3·069	
Kieselsäure	0·886	
Wasser	6·378	62·308 Verbrennliches und Flüchtiges.
Stickstoff	8·763	
Organische Substanz	47·167	

An kaltes Wasser giebt dieser Guano 33 bis 34 Proc. seines Gewichtes ab und diese Lösung enthält aufser leicht löslichen Phosphaten 15 Proc. Stickstoff in dem bei 100° getrockneten Rückstande. Aufschliefsen mit Schwefelsäure ist nicht vortheilhaft. Die Schwefelsäure wird vorzugsweise von der organischen Substanz in Anspruch genommen, selbst bei einem Schwefelsäurezusatz von 30 Proc. enthielt das Product nur 3·58 bis 3·60 Proc. lösliche Phosphorsäure. Besser ist die Zersetzung, wenn das Rohmaterial zuerst mit einem Alkali und dann mit Schwefelsäure behandelt wird. Diese Art des Aufschliefsens dürfte aber nur für ganz bestimmte Verhältnisse nicht zu theuer sein.

F. Jean (1) untersuchte eine in England fabricirte Masse, die über Dunkirk eingeführt wird zum Zwecke der *Verfälschung von Guano*. Diese Substanz hat die Farbe, das spec. Gew. des Guanos, ist aber geruchlos, neutral und hinterläfst bei der Verbrennung eine weifse Asche. Die Masse bestand aus:

(1) Compt. rend. 81, 197; Chem. News 32, 84.

Wasser	16·80	
Calciumsulfat	63·50	
Calciumphosphat (Eisen u. Thonerde enthalt.)	22·06	
Kieselsäure	0·50	
Calciumcarbonat	1·60	
Chlornatrium	3·71	
Stickstoffhaltige Masse	1·80	(Stickstoff 0·3 Proc.)
	99·97.	

Die stickstoffhaltige Substanz hält Jean für durch Dampf unter Hochdruck veränderte Wolle.

Nach Versuchen von E. Fremy und P. P. Dehérain (1) gelingt es, *Zuckerrüben* zu cultiviren auf einem Boden, der der Pflanze keine Nahrung bietet, wenn man die Rüben regelmäfsig mit Wasser speist und ihr einen Dünger zuführt, der Stickstoff, Phosphorsäure, Kalk und Kali enthält. Die Form der Stickstoffnahrung scheint gleichgültig zu sein. Alkalinitrate, Ammoniumsulfat und organische stickstoffhaltige Substanzen bewirkten wesentlich dasselbe. Es gelang in dieser Weise, Rüben mit 18 Proc. Zucker zu ziehen, sowohl auf reiner Kieselsäure, auf Kalk und auf einem Gemisch von Kalk, Kieselsäure und Thon. — Rüben, welche reich an Zucker sind, enthalten wenig Eiweifs und umgekehrt. — Ein schlechtes Resultat wird man auch mit dem besten Samen erzielen, wenn man ihn in einen Boden bringt, der sehr reich an stickstoffhaltigen Substanzen ist.

Pagnoul (2) theilt mit, dafs Er bei Versuchen über die Wirksamkeit der *Alkalisalze auf das Wachsthum der Zuckerrüben und Kartoffeln* beobachtete, dafs der Ertrag durch Kalisalze zu dem durch Natronsalze sich verhält wie 273 zu 230. Nitrate und Sulfate der Alkalimetalle zeigten sich wirksamer als die Chlormetalle und als Ammoniumsulfat. Namentlich die Chloride sind dem Wachsthum sehr schädlich.

P. Lagrange (3) weist darauf hin, dafs *Ammoniumsulfat*

(1) Compt. rend. **90**, 778; Chem. News **41**, 196. — (2) Compt. rend. **90**, 1010; Chem. News **41**, 229. — (3) Compt. rend. **90**, 681; Chem. News **41**, 172.

ein vorzüglicher *Dünger für Zuckerrüben* sei, namentlich in Bezug auf den Zuckergehalt des Saftes. Die Pflanze entzieht diesem Salze das Ammoniak, die Schwefelsäure wird von den basischen Bodenbestandtheilen neutralisirt.

E. Peligot (1) veröffentlicht die Resultate von *Vegetationsversuchen mit Zuckerrüben*. Er macht darauf aufmerksam, daſs man in neuerer Zeit die Auswahl des Samens vernachlässige. Er benutzte zu Seinen Versuchen Rüben aus Samen, den Er von Vilmorin erhielt und den Er seit Jahren cultivirte. Neben der Auswahl des Samens ist besonders die Auswahl des mineralischen Düngemittels von Wichtigkeit. Viele Salze (Nitrate, Chlormetalle, Sulfate) gehen als solche in den Saft der Rübe und sollten daher möglichst vermieden werden. Vorzügliche Resultate aber liefert die Verwendung von saurem Calciumphosphat. Das Calciumphosphat bildet im Boden Kalium- und Ammoniummagnesiumphosphat und diese werden von der Pflanze aufgenommen. Rüben, welche mit Calciumphosphat gedüngt sind, enthalten nicht mehr Phosphorsäure, weniger Kalk und mehr Alkalisalze, als Rüben, welche diese Düngung nicht erhielten.

H. Woussen und B. Corenwinder (2) bestätigen die vorzügliche Wirkung des *Kalksuperphosphats als Dünger für Zuckerrüben*.

Ch. Violette (3) dagegen will den Universaldünger und ebenso die für alle Fälle gleich günstige Beschaffenheit der Samen nicht zulassen. Er weist darauf hin, daſs Samen, der in einem tiefgründigen, gut bearbeiteten lockeren Boden schöne geschlossene Rüben liefere, in dichtem Lehmboden geneigt wäre Rüben zu erzeugen, die durch ihre zahlreichen Nebenwurzeln die Gewinnung des Zuckers sehr erschwerten.

J. Pierre (4) berechnet, daſs ein *Apfelbaum dem Boden* in den durchschnittlich 60 Jahren seines Lebens 26 kg Stick-

(1) Compt. rend. 80, 133; Ann. chim. phys. [5] 5, 120, 141; Am. Chemist 5, 399. — (2) Compt. rend. 80, 557. — (3) Compt. rend. 80, 827 u. 880. — (4) Compt. rend. 81, 810.

stoff entzieht. Dieser Stickstoffbedarf des Baumes entspricht 5200 kg Stalldünger. Jährlich müfste also einem Apfelbaume 80 kg Dünger zugeführt werden, um den Boden kräftig zu erhalten. — P. Thénard (1) stellt diese Angaben in Frage.

J. Campbell-Brown (2) lieferte eine Abhandlung über die *Agriculturchemie der Theepflanzungen in Indien.* Er berücksichtigte die drei in Indien cultivirten Theepflanzen, Thea Assamica, Thea Sinensis und Thea hybrida. Er theilt Analysen von der Asche von Zweigen dieser Pflanzen, vom Holze derselben, von dem Boden, auf dem sie gewachsen sind, von Thee, der von gedüngten und nicht gedüngten Pflanzen gewonnen wurde, mit. Ohne zu viele Tabellen mitzutheilen, ist ein Auszug aus dieser Arbeit nicht zu geben.

H. Letheby (3) bespricht die verschiedenen *Gewerbe und Fabrikationszweige in Bezug auf ihren* möglicherweise *schädlichen Einflufs auf die Gesundheit* der Nachbarschaft. Der ausführliche Aufsatz, der meistens Bekanntes übersichtlich zusammenstellt, erlaubt einen Auszug nicht.

H. Kämmerer (4) stellte Untersuchungen an über die *Luft in Schulzimmern* bei Luft- und Ofenheizung. Er hatte namentlich die Frage zu beantworten, ob die Heizeinrichtung und die Ventilation in dem mit Luftheizung nach Reinhardt'schem Systeme versehenen Gebäude der Winterbaugewerkschule in Nürnberg den heutigen Ansprüchen der Technik und der Hygiene genügten. Durch die eingehenden Untersuchungen, deren interessante Tabellen hier nicht wiedergegeben werden können, kam Kämmerer zu dem Resultate, dafs das Reinhardt'sche System die der Luftheizung gewöhnlich vorgeworfenen Uebelstände nicht besitze. Die Räume wurden gleichmäfsig erwärmt, die Luft in denselben war nicht trocken, die Ventilation war so vorzüglich, dafs der Kohlensäuregehalt, selbst als bei Gasbeleuchtung unterrichtet wurde, nicht über 2·94 Promille

(1) Compt. rend. 81, 812. — (2) Chem. Soc. J. [2] 13, 1217. — (3) Am. Chemist 5, 375. — (4) Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 1875, Heft 6 und 7.

stieg (bei Ofenheizung ohne Gasbeleuchtung betrug der Kohlensäuregehalt 3·587 Promille). Trotzdem war ein Zug in den Räumen nicht zu beobachten. Die Luft war vollständig rein von Kohlenoxyd und von schwefliger Säure. Der Rufs, der in kleinen Mengen in den Oeffnungen der Luftzuleitung in den Zimmern beobachtet wurde, stammte von der äufseren, von den Caloriferen aspirirten Luft. — Die Luftheizung im Karthäuser Schulhause in Nürnberg, welche von Heckmann in Mainz eingerichtet ist, fand Kämmerer weniger gut als das Reinhardt'sche System, immerhin aber besser als Ofenheizung.

W. Ripley Nichols (1) untersuchte die *Luft im Boden* eines Stadttheiles von Boston, der auf aufgeschüttetem Lande errichtet ist. Er bestimmte namentlich den Kohlensäuregehalt des Bodens und fand, dafs in einer Tiefe von 1/2 Fufs im Maximum 2·26 Prom. der Luft aus Kohlensäure bestehe, dafs die Luft bei 2 Fufs Tiefe bis zu 4·77 Prom., bei 6 Fufs Tiefe bis zu 20·71 Prom., bei 10 Fufs Tiefe bis zu 21·21 Prom. Kohlensäure enthielt und dafs diese Maxima in der heifsen Jahreszeit beobachtet werden. Schwefelwasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden, von Ammoniak wurde bei einem Versuche in 5 Litern 0·00002 g gefunden.

Derselbe (2) untersuchte die *Luft in Eisenbahnwagen.* In Rauchwagen fand Er bis zu 3·69 Prom., in gewöhnlichen Wagen bis zu 3·67 Prom. Kohlensäure, dagegen verhielt sich der Ammoniakgehalt der äufseren Luft zu dem im Rauchwagen wie 100 zu 266 bis 575, in gewöhnlichen Wagen wie 100 zu 135 bis 175.

J. Falconer King (3) beschreibt eine Methode, um die *Färbung von Wasser* zu bestimmen. Er ermittelt, wie viel von einer Caramellösung zu destillirtem Wasser gesetzt werden mufs, bis das Gemisch dieselbe Färbung besitzt, wie das zu untersuchende Wasser. Er wendet dabei Glasröhren von möglichst farblosem Glase an, die 15 Zoll lang und so weit sind, dafs sie bis zu

(1) Sixth Annual Report of the Mass. State Board of Health, 1875, 1. — (2) Ebendaselbst 21. — (3) Chem. News 31, 138.

12 Zoll mit Wasser gefüllt, gerade 8 Unzen fassen. Zur Vergleichung der Färbungen sieht man von der Mündung der Röhre aus durch die ganze Flüssigkeitsschicht. Die Färbung der Caramellösung bestimmt Er durch Vergleich mit einer Flüssigkeit, welche durch bestimmte Mengen von Chlorammonium und Nefsler's Reagens gefärbt ist.

Landolt und Stahlschmidt (1) besprechen die *Verunreinigung der öffentlichen Gewässer durch Ausflüsse von Tuchfabriken.* Sie besuchten Tuchfabriken in der Gegend von Aachen und in Belgien und beschrieben zunächst die dort üblichen Methoden der Wollwäsche. Die rohe Wolle wird bald mit warmem Wasser, bald mit Lösungen von Potasche, Soda oder Seife gewaschen. Die erhaltenen concentrirten Lösungen von Wollschweifs werden meistens bis zur Consistenz der Schmierseifen eingedampft und dann an Potaschesiedereien abgeliefert, in der Fabrik von G. Fernau u. Comp. in Brügge wird die rohe Potasche durch Verkohlung des Wollschweifses gewonnen. Es sind dabei im Original abgebildete Oefen in Anwendung, bei denen die Wärme der verbrennenden Fettsäure zur Heizung benutzt wird. Die entschweifste Wolle wird nachher stets gewaschen und in vielen Fabriken läfst man die Waschwässer direct in Flüsse ab. In anderen werden die alkalisch reagirenden Waschwässer mit verdünnter Schwefelsäure (beim Carbonisiren der Wolle, Reinigen derselben von Kletten gewonnen) neutralisirt. Die dabei sich abscheidenden Fettsäuren werden gewonnen, die neutrale oder schwach saure Flüssigkeit erst gelangt in die Flüsse. — Die eigentliche Tuchfabrikation erzeugt zwei Abfallwässer : die Walkwässer und die ersten Spülwässer, welche aufser Seife sämmtliche lösliche Substanzen enthalten, welche bei der Färberei den Tuchen einverleibt von diesen nicht zurückgehalten werden. Diese Wässer sind in der Regel stark gefärbt und enthalten Wollfasern suspendirt. Man verarbeitet

(1) Verh. des Vereins zur Bef. des Gewerbefl. in Preufsen 1874, 314 in Dingl. pol. J. 215, 214.

die gesammelten Wässer nach zwei Methoden. Die eine besteht in der Neutralisation derselben mit Schwefelsäure. Dadurch werden Fettsäuren abgeschieden, welche die mechanischen Verunreinigungen der Wässer einschliefsen. Die von diesem Niederschlage befreiten Wässer läfst man wegfliefsen. Die Fettsäuren aber werden in Stearinkerzenfabriken durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf weiter verarbeitet. In anderen Fabriken werden die Abwässer der Tuchfabriken mit Kalk gereinigt. Man läfst die Abwässer und Kalkmilch gemeinsam durch Rinnen in Bottiche laufen, in denen die Kalkseife sich rasch ablagert und alle mechanischen Verunreinigungen der Wässer mit sich reifst. Das geklärte Wasser läfst man wegfliefsen. Die Kalkseife aber wird durch den aus lose nebeneinander gestellten Steinen hergerichteten Boden des Bottichs getrocknet. Wenn sie die Beschaffenheit von plastischem Thon erhalten hat, wird sie ausgestochen und an der Luft getrocknet. Die so erhaltene schieferartige Masse, welche von Gasfabriken gekauft wird, um sie mit Steinkohlen gemischt zu verarbeiten, hat eine wechselnde Zusammensetzung. Zwei Proben gaben bei der Analyse folgende Zahlen :

	I.	II.
Wasser	8·11	22·60
Kalk u. Eisenoxyd	18·47	
Fettsäure	71·96	61·02
Mechanische Beimengungen	6·46	16·30
	100·00	99·92.

Landolt und Stahlschmidt empfehlen namentlich dieses Kalkverfahren und weisen darauf hin, dafs durch Zersetzung der Seifen mit Salzsäure und Ausziehen der Fettsäuren mit Schwefelkohlenstoff der Kalkniederschlag wohl noch vortheilhafter verwerthet werden könnte.

E. Schwamborn (1) spricht über denselben Gegenstand und zwar unter besonderer Berücksichtigung des obigen Kalkverfahrens, so wie die Benutzung der Kalkseife zur Leuchtgas-

(1) Dingl. pol. J. 216, 517.

bereitung. Aus diesem Aufsatze mag hier nur erwähnt werden, daſs Er die Menge an Fettstoffen, welche jährlich in den Tuchfabriken Europas benutzt werden, auf 2125000 Centner berechnet, daſs bei gleichem Gewichte Steinkohlen 1 Th., Kalkseife 1·61 Th. Leuchtgas liefern, daſs bei der Verbrennung eines gleichen Volums Leuchtgas die Lichtmenge von Kohlengas zu Kalkseifengas sich verhält wie 1 : 3·59, daſs bei gleichem Gewichte des Rohmaterials die Lichtmenge von Steinkohlengas zu Kalkseifengas sich verhält wie 1 : 5·78.

In dem Am. Chemist (1) wird eine Beschreibung der Fabrikation von *Knochenkohlenfiltern für Trinkwasser* gegeben, die Atkins in Chepstow durchführt.

J. Bailey Denton (2) beschreibt die Einrichtungen, welche in der Ausstellung von South Kensington getroffen waren, um die *Wirkung des Bodens auf Canalwasser* zu zeigen. Ueber drei Kubikyards Erde wurden täglich 25 Gallonen von dem Inhalte des Londoner Canalsystems ausgegossen. Am 23. Juni 1874 war der Versuch begonnen, ohne Unterbrechung war die tägliche Befeuchtung vorgenommen und doch enthielt das Wasser, welches am 14. September (nach 48 Tagen) ablief nur 0·002 Th. Ammoniak und 0·022 Th. organischen Stickstoff in 100000 Th. Um dieses vorzügliche Resultat zu erreichen, darf man dem Boden pro Cubikyard nur 8 Gallonen Canalwasser täglich zuführen und muſs dafür sorgen, daſs dieses Wasser intermittirend, nicht continuirlich zuflieſst. Es ist ein Apparat construirt, der selbst diese intermittirende Berieselung vornimmt.

Der Am. Chemist (3) bringt den Bericht einer von der Stadt Barnsley abgeordneten Commission über die *Einrichtung der Canalisation* in verschiedenen Städten.

A. Völcker (4) zieht aus der Untersuchung von *Drainwässern,* die von denselben Feldern unter genauer Controle der

(1) Aus Engineering in Am. Chemist 5, 301. — (2) Aus Engineer in Am. Chemist 6, 21. — (3) Aus Engineer in Am. Chemist 5, 405. — (4) J. of the Royal Agric. Soc. of Engl. 1874, 132; Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchemie 1875, 1, 226; Dingl. pol. J. 217, 242.

Düngung u. s. w. in den Jahren 1866 bis 1869 entnommen waren, folgende allgemeine Schlüsse. Die im Regenwasser enthaltenen Mengen von Ammoniak und Salpetersäure reichen bei Weitem nicht aus, um das lohnende Wachsthum von Getreidefrüchten zu unterhalten. Die Drainwässer enthalten noch weniger Ammoniak als das Regenwasser, sind aber viel reicher an Salpetersäure, als letzteres. Die Analysen der Drainwässer von verschiedenen Theilen desselben Feldes, die verschiedene Düngung erhalten hatten, ergaben, daſs der Boden befähigt ist, die Zusammensetzung der angewandten Düngung so zu verändern, daſs eine Pflanzennahrung entsteht, die weder so löslich ist, daſs sie die Pflanzen schädigt, noch so unlöslich, um unwirksam zu bleiben. Phosphorsäure und Kali werden dem Boden durch das Drainwasser in nennenswerther Menge nicht entzogen. Kalk, Magnesia, Chlor, lösliche Kieselsäure gehen in groſsen Mengen in die Drainwässer ein. Der Verlust an Nährsubstanzen, die durch das Drainwasser fortgeführt werden, ist gröſser bei stark gedüngtem, als auf weniger gedüngtem Boden; er ist gröſser im Herbst und Winter, als während der Vegetationszeit. Die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Stalldüngers liefern im Boden zuerst Ammoniak, nachher Salpetersäure; Stalldünger liefert daher eine constantere und allmählicher flieſsende Quelle von Stickstoffnahrung, als Natronsalpeter, der von den Wässern leicht entführt wird. Steigerung im Ammoniakgehalt des Düngers bewirkt Steigerung des Salpetersäuregehaltes der Drainwässer. Die Drainwässer enthalten stets Salpetersäure, durch sie werden dem Boden immer gewisse Stickstoffmengen entzogen, mag derselbe gedüngt sein oder nicht. Diese Entfernung des Stickstoffs durch Drainwässer ist schneller, als die durch die Aufnahme von Mineralsubstanzen in die Pflanzen bedingte Verminderung der Fruchtbarkeit. Dieser Entfernung des Stickstoffs durch das Drainwasser entsprechend muſs dem Boden ein Ueberschuſs an stickstoffhaltigem Dünger über die theoretisch berechnete gegeben werden. Aus dem stets nachzuweisenden Salpetersäuregehalt der Bodenflüssigkeit, welche Ammoniaksalze in kaum nachweisbaren Spuren zu enthalten pflegt, zieht Völcker den

Schlufs, dafs die Pflanzen ihre stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile aus salpetersauren Verbindungen bilden. Thierischer Dünger sollte daher vorzugsweise im Herbst in Anwendung kommen, er findet dann im Winter Gelegenheit zu verrotten und bietet im Frühjahr der beginnenden Vegetation salpetersaure Verbindungen. Ammoniakdünger sollen im ersten Frühjahr angewandt werden, Ende Februar oder Anfang März. Natronsalpeter darf erst während der Vegetation, Mitte oder Ende März als Kopfdüngung benutzt werden.

Napravil (1) läfst zur *Reinigung der Abwässer aus Zuckerfabriken* Kalkmilch in dieselben einfliefsen. Der entstehende Niederschlag lagert sich in grofsen Flocken ab, die ablaufende Flüssigkeit ist klar. In 119 Arbeitstagen wurden 3053 Wiener Centner Kalk verbraucht und 26228 Wiener Centner Schlamm von folgender Zusammensetzung erhalten : Wasser 67·8 Proc., Unlösliches 10·4, Calciumcarbonat 9·7, Schwefelsäure 1·8, Phosphorsäure 0·6, Stickstoff 0·2, organische Substanz 4·7, Spuren von Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Alkalien. 1 Wiener Centner (56 kg) dieses Düngers hat 11·85 Kr. ö. W. Düngerwerth. F. Fischer (2) empfiehlt die Beseitigung solcher Wässer durch Berieselung von Gelände.

Erismann (3) stellte Versuche an über die *Wirkung von Desinfectionsmitteln auf den Inhalt von Abtrittsgruben.* Er suchte zunächst die Menge von gasförmigen Producten zu bestimmen, welche von Abtrittsgruben an die Luft abgegeben werden. Durch einen Kolben, in welchem Koth und Harn in dem Verhältnifs gemischt sich befanden, in welchem sie in die Abtrittsgrube zu gelangen pflegen (1 Koth : 3 Harn), wurde gereinigte Luft eine Woche lang über die Flüssigkeit hin geleitet. Die austretende Luft wurde auf Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe geprüft. Auf letztere

(1) Kohlrausch's Organ f. Rübenzucker-Industrie 1875, 103; Dingl. pol. J. **216**, 277. — (2) Verwerth. städt. u. Industrieabfälle, Leipzig 1875, 154. — (3) Zeitschr. f. Biologie **11**, 207; Naturforscher 1875, 285; Dingl. pol. J. **217**, 254.

durch Verbrennung des von Kohlensäure befreiten Gasgemisches durch Kupferoxyd und Bestimmung der dabei gebildeten Kohlensäure. Aus den Versuchen ergab sich, dafs eine Abtrittsgrube von 3 m im Geviert und 2 m hoch angefüllt unter mittleren Verhältnissen täglich 11 kg Kolensäure, 2 kg Ammoniak, 33 g Schwefelwasserstoff und so viel organische Gase entwickelt, dafs deren Menge auf Sumpfgas berechnet 7 kg betragen würde. Dem Volum nach würden diese organischen Gase die Kohlensäure überragen. — Auf Zusatz von 8 Proc. Sublimat zu dem Inhalte der Kolben nahm letzterer eine saure Reaction an, Ammoniak wurde nicht entwickelt, Kohlensäure trat zuerst mehr, nachher um die Hälfte weniger auf, ähnlich verhielten sich die organischen Gase. Schwefelwasserstoff wurde natürlich vollständig gebunden. — Eisenvitriol bis über den Eintritt der sauren Reaction zugesetzt sistirte sofort die Entwickelung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, verminderte die Menge der kohlenstoffhaltigen Gase. — Aehnlich wirkte verdünnte Schwefelsäure, durch welche nur im Anfang die Entwickelung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sehr gesteigert wurde. — Carbolsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt verhinderte die Entwickelung von Schwefelwasserstoff, beschränkte die Menge der Kohlensäure und des Ammoniaks auf zwei Drittel. — Kalkmilch beförderte die Entwickelung von Ammoniak, verhinderte das Auftreten aller übrigen Gase. — Gartenerde, zu gleichen Theilen dem Kolbeninhalte zugesetzt, erhöhte die Kohlensäureentwickelung, leistete aber in Bezug auf die anderen Gase Aufserordentliches. Holzkohle wirkte ähnlich, aber nicht so intensiv.

Elwyn Waller (1) untersuchte die *Zusammensetzung und die Wirkungsweise verschiedener Desinfectionsmittel.* Auf die Einzelheiten der umfangreichen Abhandlung einzugehen erlaubt hier der Raum nicht. Es mag genügen, die Hauptresultate mitzutheilen, zu denen Waller kommt. Für rasche aber nicht dauernde Desinfection verwendet man am zweckmäfsigsten kräf-

(1) Am. Chemist 6, 2.

tige Oxydationsmittel, wie Chlor, Kaliumpermanganat, Salpetersäure und namentlich Chlorkalk. Carbolsäure mufs, wenn sie desinficirend wirken soll, wenigstens 1 Proc. der Mischung betragen; kleinere Mengen von Carbolsäure wirken noch antiseptisch. Metallsalze sind im Allgemeinen schwach wirkende Mittel, am kräftigsten desinficirend wirken Eisenoxydnitrat, überhaupt Eisen und Zinksalze. Ein Gemisch von Eisen und Zinksalzen wirkt besser, als jedes für sich. Die unter dem Namen carbolsaurer Kalk im Handel vorkommenden Massen enthalten wenig Carbolsäure. Sie wirken antiseptisch durch ihren Kalkgehalt und zwar um so weniger, je mehr sie sich durch den Kohlensäuregehalt der Luft neutralisiren. Enthalten solche Pulver keinen freien Kalk, so wirken sie noch weniger nützlich.

W. E. Bickerdike (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Felle, welche behufs ihrer Conservirung mit Theer imprägnirt worden waren, gegen den Gerbprocefs keineswegs afficirt sich erwiesen.

H. Endemann (2) stellte vergleichende Versuche an über die *desinficirende Wirkung von Paracresylsäure, Carbolsäure und Salicylsäure.* Er saugte Luft zunächst durch Baumwolle und concentrirte Schwefelsäure, sodann durch eine faulige Flüssigkeit und liefs sie schliefslich in Cohn'sche Lösung treten, welche 10 g Ammoniumtartrat, 1 g Kaliumphosphat und „etwas“ Calciumphosphat im Liter enthielt. Blieben die fauligen Flüssigkeiten ohne Zusatz von Desinfectionsmitteln, so trübte sich die Cohn'sche Lösung bald durch Bacterien u. s. w. Wurden aber die obigen Desinfectionsmittel zu der fauligen Flüssigkeit gesetzt, so war ihre Wirkung am sichersten zu erkennen durch Klarbleiben der Cohn'schen Lösung. Die Säuren wurden in 1 procentigen Lösungen verwendet. 24 Stunden lang wurde der Luftstrom durch den Apparat gesaugt, die Cohn'sche Lösung dann weitere 24 Stunden zur Entwickelung der Organismen sich selbst überlassen. Es wurde festgestellt, dafs die Säuren

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 541. — (2) J. pr. Chem. [2] 12, 260.

desinficirend auf eine fäulnifsfähige Flüssigkeit wirkten, wenn in dieser gelöst war 1 Th. Paracresylsäure in 516 Th., 1 Th. Carbolsäure in 278 Th., 1 Th. Salicylsäure in 200 Th. Die Flüssigkeit, in welcher Salicylsäure desinficirend wirken soll, darf nicht alkalisch reagiren und darf keine Salze enthalten, die die Salicylsäure binden (z. B. Alkaliphosphate).

J. Eneu Loughlin (1) untersuchte eine gröfsere Anzahl von Präparaten, die als *carbols. Kalk* zu Desinfectionszwecken in den Handel kamen. Er fand in denselben bis zu 90 Proc. Calciumhydrat oder Gyps, bis zu 22 Proc. Calciumcarbonat und von unbestimmbaren Spuren bis zu 11·2 Proc. der verschiedenartigsten Theeröle. Er führt ein Recept an, nach dem derartige Präparate gewonnen werden : auf 100 Pfd. Kalk mischt man 1 bis 1·5 Gallonen Theeröle.

Th. Zöller und E. A. Grete (2) schlagen *Kaliumxanthogenat vor als Mittel gegen die Phylloxera vastatrix.* Die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Reblaus ist bekannt. Dumas hat als Quelle von Schwefelkohlenstoff Kaliumsulfocarbonat in Vorschlag gebracht. Dieses Salz ist aber erstens schwer rein darzustellen und zweitens liefert dasselbe grofse Mengen von Schwefelwasserstoff, die den Pflanzen schädlich sind. Reiner Schwefelkohlenstoff tödtet ebenfalls die Pflanzen. Das Kaliumxanthogenat ist daher besonders geeignet, eine so langsame und doch dauernde Entwickelung von Schwefelkohlenstoffdämpfen zu liefern, dafs die Phylloxera dadurch getödtet, der Weinstock aber dadurch nicht geschädigt wird. Namentlich treten diese Verhältnisse ein, wenn man das Salz mit Erde mischt und dann Superphosphat zufügt. Dieses Gemenge wird in die Nähe der Rebenwurzeln gebracht und beginnt seine Wirkung bei Befeuchtung z. B. durch Meteorwasser. Selbst zarte krautartige Pflanzen, welche in 0·5 l Boden vegetirten, verloren nach Behandlung mit 1 g Kaliumxanthogenat nur einige Blätter,

(1) Am. Chemist **6**, 89. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 802 u. 955; Dingl. pol J. **217**, 79 u. 430; Compt. rend. **80**, 1347; **81**, 194; Berl. Acad. Ber. 1875, 387.

um gleich nachher intensiver sich zu entwickeln. Sträucher vertragen eine Behandlung ihrer Wurzeln mit 3 bis 5 g ohne schädliche Wirkung. — Auf Dumas' Einwurf, in Frankreich sei der Alkohol zu theuer zur Verwendung des Xanthogenates und die Darstellung desselben erfordere geschmolzenes Aetzkali, erwiedern Zöller und Grete, dafs genau wie der theure Aethylalkohol, der billigere Amylalkohol Verwendung finden könne, und dafs in diesem Falle schon concentrirte Kalilauge ausreiche, um mit Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff geschüttelt direct das trockene Amylxanthogenat in der verwendbarsten Form zu liefern. — Die Alkalixanthogenate sind nicht allein zur Bekämpfung von Phylloxera geeignet, sondern können überhaupt zur Beseitigung der thierischen Parasiten des Bodens und der Pflanzen dienen.

Thomas F. Wood (1) theilt einige Beobachtungen mit, aus denen hervorgeht, dafs *Terpentinöl ein Desinfectionsmittel* ist. Er macht darauf aufmerksam, dafs in Wilmington in Nord-Carolina ansteckende Fieber nur epidemisch auftraten, als während des amerikanischen Bürgerkrieges die Terpentinöldestillation unterbrochen wurde, obgleich Wilmington in sehr ungesunder Gegend liegt. — Breite mit Terpentinöl getränkte Bänder, die den Patienten um den Unterleib gewickelt wurden, zeigten sehr gute Wirkung gegen Fieber. — Die Pflanzer von Nord-Carolina schützen im Sommer und Herbst ihre Familien vor dem Klimafieber dadurch, dafs sie dieselben in den Wäldern von Eucalyptus globulus sich aufhalten lassen, die erfüllt sind mit dem Geruch nach dem Harz dieser Bäume.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 5, 568.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

J. Leyder und J. Pyro (1) stellten Untersuchungen an über die Zusammensetzung, den Nahrungswerth und den Handelspreis von *Ochsen- und Pferdefleisch.*

A. Herzen (2) benutzt nach einer Mittheilung von H. Schiff zur *Conservirung von Fleisch* rohe Borsäure, die durch Zusatz von Borax in Wasser löslicher gemacht wurde. Zu dieser Lösung wird noch Kochsalz und Salpeter gefügt. In dieser Flüssigkeit behält das Fleisch seine ursprüngliche Farbe, ertrug, in Kisten und Blechbüchsen verpackt, zwei tropische Reisen und war trotzdem nach einem Jahre noch genießbar.

A. Reynoso (3) theilt mit, daſs es Ihm gelungen sei, *Fleisch* frisch und gesund zu erhalten, indem Er dasselbe der Wirkung von comprimirten Gasen aussetzt. Wenn man Kohlenoxyd benutzt, bekommt das Fleisch eine schön dunkelrothe Farbe, in anderen Gasen (Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff u. s. w.) verändert es auch seine Farbe nicht.

De Rostaing (4) theilt mit, daſs die *Krapppflanze zum Conserviren von Fleisch* in folgender Weise benutzt werden kann. Auf den Boden des Gefäſses (glasirter Thontopf) bringt man 100 g Krapppulver, darauf 119 g nicht gekochtes Fleisch, welches in ein Leintuch gehüllt ist, dann füllt man den Topf mit 150 g Krapppulver und 50 g Pulver von Krappwurzeln. Kalbfleisch hielt sich, in dieser Weise verpackt, vom 27. Juli bis zum 21. August 1875, an welchem Tage der Versuch unterbrochen wurde, ohne jede Spur von Zersetzung. Das Fleisch hatte an Gewicht abgenommen bis auf 41 g, hatte also 65 Proc. Wasser verloren, es war in einen mumienartigen Zustand übergegangen.

A. Bechamp und U. Gayou (5) setzten Ihren früheren Streit (6), über die *Ursache des freiwilligen Faulens der Eier*, fort, indem Bechamp die Bildung von Mikrozymen ohne Hin-

(1) Arch. Pharm. [3] **7**, 150. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 822; N. Rep. Pharm. **24**, 434. — (3) Compt. rend. **81**, 742. — (4) Compt. rend. **81**, 406. — (5) Compt. rend. **80**, 494, 674, 1027, 1096, 1359. — (6) Jahresber. f. 1873, 884, 887.

zutreten von Keimen von aufsen vertheidigt, während Gayon behauptet, die Fäulnifs der Eier sei stets von der Entwickelung von Bacterien oder Vibrionen begleitet.

Wehle (1) macht den (in den meisten Knochenleimfabriken übrigens längst ausgeführten) Vorschlag, die salzsaure Lösung, die man bekommt beim Behandeln von Knochen mit Salzsäure zum Zweck der Gewinnung des *Knochenleims*, mit Kalk zu neutralisiren. Man bekommt dann einen vorzüglichen Dünger, der 52·09 Proc. Tricalciumphosphat und 2·1 bis 2·4 Proc. Stickstoff enthält.

P. L. Simmonds (2) liefert eine ausführliche Schilderung der Handelsverhältnisse der *Hausenblase*.

Barral (3) beschreibt die Fabrik von Dunod und Bougleux in Aubervilliers, in welcher in sehr rationeller Weise *Knochen auf Kohle* verarbeitet werden, unter Gewinnung des Ammoniaks aus den Destillationsproducten und Benutzung der nicht condensirbaren Gase zum Heizen der Retorten.

W. Eitner (4) wendet *Schwefelnatrium in der Gerberei* als Enthaarungsmittel an. Häute für Sohlleder werden enthaart mit einem Gemisch von 3 kg Kalk, 1 kg Schwefelnatrium und 2 l Wasser. Der Kalk wird gelöscht und dann mit der Schwefelnatriumlösung gemischt. Dieser Brei wird auf die Haarseite der Häute gestrichen, in 15 bis 20 Stunden sind die Haare gelöst, wenn die Temperatur von 19° eingehalten wird. Grüne Häute verlangen pro Stück 100 bis 210 g Schwefelnatrium, je nach der Gröfse, trockene Häute haben 17 bis 35 g mehr nöthig. — In ähnlicher Weise bespricht Eitner die Verwendung von Schwefelnatrium in der Gerberei von Kalbfellen, Wildhäuten, in der Rofslederfabrikation, bei der Bereitung von Schweinsleder, von Saffian, von Handschuhleder u. s. w.

F. Kattreiner (5) ist der Ansicht, dafs *Eidotter in der*

(1) Kohlrausch's Organ f. Rübenzucker 1874, 750 in Dingl. pol. J. **215**, 284. — (2) Am. Chemist **5**, 337. — (3) Engineering in Am. Chemist **5**, 300. — (4) Der Gerber **1**, 73 in Dingl. pol. J. **219**, 355, 508. — (5) Der Gerber 1875, 170 in Dingl. pol. J. **218**, 375.

Lederfabrikation hauptsächlich wegen ihres Gehaltes an Eieröl wirken. Er ersetzt dieselben daher theilweise durch ein Gemisch von Olivenöl und Glycerin. An Stelle von 50 Eidottern verwendet Er eine innige Mischung von 25 Dottern, 125 cbcm gutem Olivenöl und 100 cbcm reinem Glycerin (von wenigstens 90 Proc.).

Benker (1) ersetzt den *Hundekoth in den Gerbereien* durch Guano. Auf 1000 Stück Schmaschen genügt eine Mischung von 3 kg Guano und 420 g Soda. Die Mischung darf nicht mehr sauer sein. — In den Glacé-Lamm-Lederfabriken soll Schwefelnatrium an Stelle von Hundekoth in Anwendung kommen.

Ueber *Aufbewahrung von Butter* (2) wurden von der Milchversuchsstation Thun Versuche angestellt mit folgenden Resultaten. Gleich grofse Mengen derselben Butter :

aufgestellt :	wurden ranzig in Tagen
im Zimmer bei 15°	1
in luftiger Milchkammer bei 12°	4
daselbst in kaltem Wasser	13
„ unter Wasser	15
„ in eine Schale eingeknetet und leicht mit Salz bestreut	29.

Moser (3) untersuchte einige Proben von *Kunstbutter* im Handelszustande sowie nach dem Auslassen als Schmalz auf ihren Schmelzpunkt und verglich diesen mit dem von echter Butter :

Nr.	Schmelzpunkt der Butter	Schmelzpunkt des Schmalzes	Wassergehalt der Butter
1	34°	30°	15·09 Proc.
2	36	34·5	nicht bestimmt
3	37	36	nicht bestimmt
4	34·5	24·5	20·1 Proc.
5	33	29	15·15 „
6	36	29·5	14·9 „
7	27	22·5	6·4 „
8	31·7	31·5	7·77 „

(1) Der Gerber **1**, Nr. 4 u. 24 in Dingl. pol. J. **216**, 278. — (2) Milchzeitung 1874, 1050; Dingl. pol. J. **216**, 96. — (3) Stammer's Ingenieur 1875, 97 in Dingl. pol. J. **216**, 288.

1 und 2 war sogen. Theebutter aus süfsem Rahm, Nr. 1 Sommerbutter, Nr. 2 Spätherbstbutter. Nr. 3 aus schwach saurem Rahm. Die Kühe etwa im mittleren Lactationsstadium wurden mit Wiesenheu, Kleeheu und Roggenkleie gefüttert. Nr. 4 Sommer- oder Alpenweidebutter aus Kärnthen. Nr. 5 Marktbutter erster, Nr. 6 zweiter Qualität. Nr. 7 Sparbutter vom Wiener Markt. Nr. 8 Kunstbutter aus Paris.

Kunstmann (1) prüft *Butter* auf einen *Talggehalt*, indem Er sie an einem Docht theilweise verbrennen läfst und sodann die Flamme auslöscht. Der dann von dem etwa 3 mm breiten Dochte abgegebene Dampf läfst den Gehalt der Butter an Rindstalg, Hammelstalg oder Schweinefett erkennen.

Das schon früher (2) erwähnte Verfahren von J. C. A. Bock zur *Zersetzung der Fette* findet sich in einer Abhandlung in den Compt. rend. geschildert (3).

T. N. Whitelaw (4) schlägt vor, *Natronseife* in der Weise zu fabriciren, dafs man fette Säuren oder Neutralfett mit Ammoniak in geschlossenen Gefäfsen auf 150° erwärmt und dann Kochsalz im Ueberschufs zusetzt. Unter Bildung von Chlorammonium scheidet sich Natronseife ab. Auf 100 Th. Fett sind 15 bis 20 Th. Ammoniak (NH_3), 20 bis 30 Th. Kochsalz und 200 bis 300 Th. Wasser nöthig. Man darf die Natronseife mit der Lösung von Chlorammonium nicht zu lange erwärmen, weil sonst eine Rückbildung von Chlornatrium unter Freiwerden von Fettsäure eintritt. Selbst bei einem Verlust von 5 Proc. Ammoniak durch Verdunstung hält Whitelaw Seine Methode noch für rentabel.

(1) Pharm. Centralhalle 1875 in Dingl. pol. J. **216**, 288. — (2) Jahresber. f. 1872, 1013; f. 1873, 1060. — (3) Compt. rend. **80**, 1142; Monit. scientif. [3] **5**, 877. — (4) Chem. News **32**, 152.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

Cécil (1) bereitet *Brod*, indem Er die Körner mit Wasser von Staub und tauben Hülsen befreit, dieselben mittelst eines innen rauhen Cylinders schält, sodann 6 bis 8 Stunden bei 25° in einem dünnen Sauerteig einweicht, endlich durch Walzen zerquetscht zu einem Teige, der unter Zusatz von Salz und Wasser in gewöhnlicher Weise verarbeitet wird.

Sacc (2) spricht über die in manchen deutschen Gegenden längst eingebürgerte, nach Seiner Ansicht aus Amerika stammende Verwendung von *Hopfen als Ferment im Brod*. Nach Ihm soll man eine Handvoll Hopfen mit Wasser kochen, die Lösung abseihen, mit Mehl zu einem dünnen Teig anmachen und diesen bei mäfsiger Wärme trocknen. Das Pulver wird, wenn Brod bereitet werden soll, mit etwa der fünffachen Menge Mehl und hinreichend Wasser zu einem dünnen Teig angerührt. Dieser kommt sofort in Gährung. Nachdem man dieselbe über Nacht hat verlaufen lassen, setzt man am anderen Morgen so viel Mehl hinzu, dafs man einen steifen Teig erhält und backt diesen. — Hopfenabsud soll also viel energischer die Gährung befördern, als Bierhefe. Dieselbe Rolle will Sacc dem Hopfen auch in der Bierbrauerei zuweisen (?).

Nach einer Zurückweisung der Annahme, dafs im Hopfen ein Ferment enthalten sei, durch Pasteur (3), giebt auch Sacc (4) zu, dafs Er falsch unterrichtet war, als Er jene Mittheilung machte.

J. Edmunds (5) beobachtete die *Bildung von Ultramarin beim Einäschern von Brod*. Er hält wenigstens die vorübergehende Blaufärbung, welche die Brodasche bei heller Rothgluth zeigt, für durch Ultramarin bedingt. Die Brodasche färbt sich dabei zuerst wie Ultramarin, dann hellblau, grün, rostbraun und endlich rehfarbig. Das Auftreten dieser Farben deutet stets auf einen Kupfergehalt des Brodes hin.

(1) Schlesische landwirthschaftl. Zeitung in Dingl. pol. J. **216**, 94. — (2) Compt. rend. **81**, 1130. — (3) Compt. rend. **82**, 107. — (4) Compt. rend. **82**, 361; Dingl. pol. J. **222**, 399. — (5) Chem. News **32**, 311.

Boussingault (1) untersuchte einen *Kleberzwieback*, welcher als Ersatz für Brod bei Zuckerruhrkranken dienen sollte. Er fand in demselben 44·9 Proc. Eiweifsstoffe, 40·2 Stärke, Dextrin und Aehnliches, 3·6 Fett, 2·2 Salze, 9·1 Wasser. Der Stickstoffgehalt betrug 7·18. Er giebt zu, dafs eine solche Nahrung dem Kranken weniger zuckerbildende Stoffe zuführe, als gewöhnliches Brod, weist aber nach, dafs Kartoffeln und namentlich Fett ein besserer Ersatz für Brod sei, dafs diese Substanzen eine noch kleinere Menge von Stärke in den kranken Organismus einführen. Durch eine Reihe von Beobachtungen an einem Kranken überzeugte sich Boussingault von der grofsen Geschwindigkeit, mit der Zucker und zuckerbildende Substanzen aus der Nahrung als Dextrose in den Harn gelangen. In Zeit von 24 Stunden gehen bis zu 69 Proc. der zuckerliefernden Bestandtheile der Nahrung in den Harn ein.

H. Müller (2) schreibt über *Kindermehl*. Er erwähnt, dafs das Kindermehl von Nestlé, welches dieser als Ersatz von Liebig's Suppe in den Handel brachte, 1·6 Proc. Stickstoff (10·0 Proc. Proteïnstoffe), 1·8 Proc. Aschenbestandtheile und in diesen 22·6 Proc. Phosphorsäure enthalte. Dieses Präparat von Nestlé sei in neuerer Zeit übertroffen von einem ähnlichen Fabrikat von Faust und Schuster in Göttingen. Das von dieser Firma in den Handel gebrachte *Milchmehl* wurde von v. Uslar und Polstorff, so wie von Freitag analysirt und dabei gefunden :

11·51	bis	11·61	Proc.	Proteïnstoffe
79·6	bis	79·06	„	Kohlenhydrate
1·8	bis	1·87	„	Asche
6·73	bis	7·26	„	Feuchtigkeit.

Die Asche enthält :

32·05	bis	31·70	„	Phosphorsäure
28·0	bis	29·78	„	Kali.

Von dem Pulver lösten sich in kaltem Wasser 36·70 Proc., in

(1) Ann. chim. phys. [5] **5**, 114. — (2) Arch. Pharm. [3] **7**, 137.

kaltem Wasser unlöslich waren 56·04 Proc., 4·34 Proc. bestanden aus Glycose.

Anthon (1) benutzt die ganze Kartoffelsubstanz zur Fabrikation von *Dextrin* in folgender Weise. Die zerkleinerten Kartoffeln werden mit angesäuertem oder alkalischem Wasser ausgezogen, gewaschen, getrocknet, fein pulverisirt. Die Stärke wird sodann mit 5 bis 10 Proc. ihres Gewichtes an Kiesel- oder Borfluorwasserstoffsäure angefeuchtet und nun zuerst in Trockenstuben auf Leinwandhurden bei 38 bis 44°, dann bei 70 bis 75° bis zum constanten Gewicht getrocknet, schliefslich noch 1/2 Stunde auf 90° erwärmt. Die so vollständig getrocknete Stärke kommt nunmehr noch heifs in Blechkapseln, in denen sie in einem Salzbade auf 100 bis 125° erwärmt wird, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten mit kaltem Wasser benetzt schöne glasähnliche durchsichtige Kügelchen bildet.

Zur *Conservirung der Nahrungsmittel* (2) zerschneiden Debrieu, Pernoud und Comp. dieselben und trocknen sie im Vacuum über Schwefelsäure. — Die *Fabrik Eisenbüttel* bei Braunschweig conservirt eingemachte Früchte u. s. w., indem sie über die Fruchtmasse eine Schicht von Glycerinleim giefst, wie er zu den Buchdruckerwalzen benutzt wird; nur werden zu vorliegendem Zwecke reinere Materialien gebraucht.

Nach einer Mittheilung von Winnicki (3) werden in Rufsland zur *Verfälschung von chinesischem Thee* grofse Mengen der Blätter der Feuerkrautes, schmalblätterigen Weidenröschens (Epilobium angustifolium Linn.) benutzt. Diese Blätter, die schon lange als kaporscher oder kurilischer Thee zu medicinischen Zwecken in Rufsland Anwendung finden, werden jetzt auch in grofsem Mafsstabe zur Fälschung von Thee ausgeführt. Man erkennt einen solchen Zusatz im Thee durch Versetzung des wässerigen Auszuges mit dem doppelten Volum 90procentigen Alkohols. Reiner Theeabsud giebt damit eine klare Mischung,

(1) Kohlrausch's Organ für Rübenzucker-Industrie 1875, 642 in Dingl. pol. J. 219, 182. — (2) Dingl. pol. J. 219, 86. — (3) Pharm. Centralhalle in Dingl. pol. J. 217, 256.

in obiger Weise gefälschter aber läfst ein Schleimgerinsel fallen. Der gefälschte Thee bewirkt Ermüdung und Schläfrigkeit der Glieder.

A. Hirschberg (1) reinigt das *Oleum Cacao*, indem Er die rohe ausgeprefste Butter in einem Cylinder mit heifsem Wasser mischt und dann den Cylinder warm erhält, bis das Fett von dem Wasser sich getrennt hat. Die vom Wasser aufgenommenen Verunreinigungen sind höchstens auch noch in der untersten Schicht des Fettes enthalten und können durch Abschneiden mit einem erwärmten Messer leicht vollständig entfernt werden.

John Holm (2) liefert eine eingehende Beschreibung über die *Gewinnung und Verarbeitung der Cacaobohnen*.

Clouet (3) berichtet, dafs vier Personen durch den Genufs von Kaffee aus *gefälschten Cichorien* vergiftet wurden. In dem aus Lille stammenden Präparate wurde bei der chemischen Untersuchung Hyoscyamin nachgewiesen und auch die mikroskopische Untersuchung bewies, dafs die Cichorien gemischt waren mit zerkleinerten Bilsenkrautwurzeln.

P. Duchartre (4) spricht Sich über die *Bildung des Zuckers in den Rüben* in folgender Weise aus. In den Blättern der Rüben werden Kohlehydrate gebildet, namentlich Stärke. Die Rüben sind dazu bestimmt, diese Kohlehydrate für die spätere Vegetationsperiode aufzuspeichern. Die Rübe verwandelt dazu die Stärke der Blätter in Zucker. Entzieht man den Pflanzen die Blätter, so hört die Bildung der Kohlehydrate, also auch die Zunahme des Zuckergehaltes in den Rüben auf.

Boussingault (5) schliefst an diese Mittheilungen von Duchartre eine Schilderung der *Agava americana*, welche Letzterer als Beispiel einer Pflanze erwähnte, die Zucker in sich aufzuspeichern vermöge. Boussingault beschreibt die klimatischen Verhältnisse, unter denen die Agava wächst und erwähnt

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 148. — (2) Am. Chemist 5, 330. — (3) Bull. soc. industr. de Rouen 1875, 23 in Dingl. pol. J. 218, 86. — (4) Compt. rend. 81, 1065. — (5) Ebendaselbst 1070.

dann, daſs die Indianer den sich entwickelnden Blüthenstengel vor der Blüthe abschneiden, an seiner Wurzel aushöhlen und den Saft gewinnen, der ihnen nach der Gährung ein als „pulque“ bezeichnetes Getränk liefere. In dem Saft sind pro Liter, welches 1046 g wiegt, 64·6 g Rohrzucker und 27·7 g invertirter Zucker enthalten.

Pasteur (1) zweifelt an der Richtigkeit von Duchartre's Ansicht über die *Entstehung des Zuckers aus Stärke*. Er spricht Seine Meinung dahin aus, daſs Er eine Veränderung der Stärke in Cellulose oder Glycose für wahrscheinlich hält, daſs aber aus der gewöhnlichen Stärke Rohrzucker nicht wohl entstehen könne.

Berthelot (2) erinnert an Seine früheren Untersuchungen über die Bildung von Zucker in Pflanzen und weist darauf hin, daſs Er schon 1860 gezeigt habe, wie nur aus Glycose und Levulose Rohrzucker entstehen könne.

Cl. Bernard (3) hält diese Sache noch nicht für spruchreif. Er meint, aus der bisherigen Discussion ergebe sich nur, daſs in den Blättern der Rübenpflanze bald Stärke, bald Dextrose, bald Glycose, bald Rohrzucker, bald invertirter Zucker u. s. w. vorhanden sei, daſs aber über die Veränderung dieser Substanzen in Rohrzucker und die Wanderung desselben aus den Blättern in die Rüben nur Hypothesen aufgestellt seien, die erst der experimentellen Bestätigung harrten. — Boussingault (4) giebt das im Wesentlichen für die Zuckerrübe zu, weist aber darauf hin, daſs bei der Keimung von Mais, von Bohnen u. s. w. aus der Stärke nicht allein Glycose sich bilde, sondern daſs hier die Stärke stets auch Rohrzucker liefere, daſs also die Ueberführung von Stärke in Rohrzucker in den Rübenpflanzen nicht ohne Beispiel sei.

Durin (5) spricht die Ansicht aus, daſs die Güte der *Zuckerrüben* und die Menge, die von denselben auf einer Fläche

(1) Compt. rend. **81**, 1071. — (2) Ebendaselbst 1072. — (3) Compt. rend. **81**, 1231. — (4) Compt. rend. **81**, 1236. — (5) Compt. rend. **81**, 223; Chem. News **32**, 103.

geerntet wird, in umgekehrtem Verhältnisse zu einander stehen. Die Züchter haben natürlich, so lange die Rüben nach dem Gewichte gekauft werden, allen Grund, dahin zu streben, möglichst grofse Ernteerträge zu erzielen. Die Fabrikanten dagegen sollten, um ihr Interesse zu vertreten, die Säfte der Rüben untersuchen und nur nach der Dichte der Säfte den Preis der Rüben feststellen.

B. Corenwinder (1) macht darauf aufmerksam, dafs das Entblättern der *Zuckerrüben* sehr ungünstig auf deren Güte wirke. Das Gewicht der Rübe, also das Erträgnifs der Ernte, wird nicht nur dadurch verringert, sondern auch der Zuckergehalt nimmt nach der Entfernung der Blätter bedeutend ab (bis zu 45 Proc. in 6 Wochen). Nach der Entfernung der Blätter nimmt auch die Rübe aus dem Boden grofse Mengen von Salzen auf.

Ch. Violette (2) machte ganz ähnliche Beobachtungen.

An diese Mittheilung von Ch. Violette schliefst sich eine Discussion, an der sich P. Duchartre (3), Cl. Bernard (4), Fremy (5) und P. Champion und H. Pellet (6) betheiligen.

J. Weinzierl (7) fand Gelegenheit, einige sehr *salzreiche Zuckerrüben* zu untersuchen und zu verarbeiten. Dieselben waren in Italien cultivirt. Die eine von der Versuchsstation Caserta bezogene Rübenmasse lieferte einen Saft von 1·0410 spec. Gew. mit 5·55 Proc. Zucker und 4·60 Proc. Nichtzucker. Der Saft krystallisirte beim Verarbeiten sehr schwer. Schliefslich gelang es, das erste Product in einer Centrifuge abzuschleudern. Die in dem Korbe der Centrifuge zurückbleibende Krystallmasse enthielt aber neben 48·48 Proc. Zucker 38·93 Proc. Salpeter. — Eine andere, in Monterotondo bei Rom gebaute Rübe lieferte einen Saft von 9·0° Brix, mit 4·82 Proc. Zucker und 4·18 Proc. Nichtzucker. Diese Rüben lieferten als erstes

(1) Compt. rend. **91**, 1142. — (2) Compt. rend. **91**, 594, 974. — (3) Compt. rend. **91**, 915. — (4) Compt. rend. **91**, 698, 999. — (5) Compt. rend. **91**, 708. — (6) Compt. rend. **91**, 1212. — (7) Dingl. pol. J. **218**, 337.

71*

Product eine Krystallmasse, die 77·25 Proc. Zucker und 6·03 Proc. Salpeter enthielt. Vegetationsversuche brachten Weinzierl zu der Ansicht, dafs solche abnormen Rüben in Italien nur erhalten seien durch unrichtige Wahl des Samens. Manche Rüben haben die Eigenthümlichkeit, bei den klimatischen Verhältnissen Italiens gegen das Ende der Vegetationsperiode grofse Mengen von Salzen aufzunehmen, andere Rübensorten zeigen dieses Verhalten nicht. So giebt Weinzierl als Durchschnittszusammensetzung von Rüben aus dem Saccothale an : Brix 16·0, Zucker 13·0, Nichtzucker 3·0, Quotient 81·3; auf 100 Zucker kamen 23·1 Nichtzucker. Daraus dargestellter ungedeckter Rohzucker enthielt 95·10 Proc. Zucker, nur 1·06 Proc. Asche. – Nach diesen Beobachtungen hält Weinzierl die Zuckerfabrikation in Italien für lebensfähig.

E. Peligot (1) macht darauf aufmerksam, dafs unter den *Salzen des Rübensaftes* Trikaliumphosphat und Ammonium-Magnesiumphosphat in bedeutenden Mengen vorkommen. Die Asche des gekochten, filtrirten und verdampften Saftes enthalte mehr als 30 Proc. Kaliumphosphat und bis zu 15 Proc. Magnesiumpyrophosphat. Auch die aus der Melassenschlempe dargestellte raffinirte Potasche könne bis zu 4 Proc. Kaliumphosphat enthalten, bei der Verwendung der Potasche zur Glasfabrikation könnte dieses Phosphat störend wirken.

P. Champion und H. Pellet (2) berechnen aus zahlreichen Analysen von *Zuckerrübenaschen*, dafs in denselben Kali und Natron, sowie Kalk und Magnesia sich nach Aequivalenten vertreten können. Bei gleicher Cultur der Rüben ist die Menge von Säure, welche sämmtliche vorhandene Basen neutralisiren würde, dieselbe bei allen Aschen. Wenn Natrium- und Magnesiumsalze in der Asche vorherrschen, ist der Salzgehalt im Vergleich mit dem Zuckergehalt kleiner, als wenn die Asche reich ist an Kali, resp. Kalksalzen.

(1) Compt. rend. 80, 219; Am. Chemist 5, 399. — (2) Compt. rend. 80, 1014.

P. Champion und H. Pellet (1) sprechen Ihre Meinung über den *Gehalt der Zuckerrüben an Stickstoff und Ammoniak* in folgender Weise aus. Auf demselben Boden und bei demselben Stickstoffgehalt des Düngers enthalten die Rüben um so mehr Stickstoff, je mehr Zucker sie enthalten. — Für denselben Zuckergehalt besitzen die Rüben um so mehr Stickstoff, je reicher der Dünger an Stickstoff war. — Mit zunehmendem Zuckergehalt vermindert sich in der Rübe der Gehalt an Ammoniak.

K. Birnbaum und A. Bomasch (2) kamen durch Untersuchungen über das *Verhalten von Ammoniumsalzen zu Knochenkohle* zu folgenden Resultaten. Einer wässerigen verdünnten Lösung von Ammoniak wird durch Knochenkohle nur wenig Ammoniak entzogen. Auch Ammoniumsalze werden von Knochenkohle nur in geringem Grade absorbirt. Bei der Einwirkung von Knochenkohle auf Ammoniumsalze findet in der Regel eine geringe Zersetzung der letzteren statt. Diese Zersetzung ist bei den Ammoniumsalzen von mehrbasischen Säuren gröfser, als bei denen der einbasischen Säuren. Während z. B. das Ammoniumacetat nahezu unzersetzt absorbirt wird, wird dem Ammoniumsulfat Ammoniak entzogen, ein saures Salz wird gebildet. Sind die sauren Salze leicht löslich, so gehen sie unter nur geringer Absorption durch die Kohlen hindurch. Sind die entstehenden sauren Salze aber schwer löslich (Kaliumammoniumtartrat), oder sind sie im Stande mit Bestandtheilen der Kohle unlösliche Verbindungen zu bilden (Ammoniumnatriumphosphat), so erscheinen die Säuren in höherem Grade absorbirt, als das Ammoniak. Temperatursteigerung scheint die Absorption der Ammoniumsalze durch die Kohle zu befördern.

K. Birnbaum und J. Koken (3) suchten die Natur der *Säure* zu ermitteln, welche dem *Inhalte des Uebersteigers am Vacuumapparat der Rohzuckerfabrik* in Waghäusel eine stark

(1) Compt. rend. **81**, 587. — (2) Dingl. pol. J. **218**, 148; Chem. Centr. 1875, 772. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 88; Dingl. pol. J. **216**, 52.

saure Reaction ertheilte und das Eisen dieses Apparates stark angriff. Ein in Blättchen vorliegendes, durch Wirkung der Säure auf den Apparat gebildetes Eisensalz erwies sich als Eisenoxydacetat. Durch Darstellung der Aethyläther der im Uebersteigerinhalte vorhandenen Säuren und fractionirte Destillation derselben einerseits durch die reducirende Wirkung der Säuren auf Silber in ammoniakalischer Lösung andererseits wurde nachgewiesen, dafs Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in der Flüssigkeit vorhanden waren. Durch Destillation von 0·5 l der rohen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und Titration des Destillats wurde festgestellt, dafs die vorhandenen Säuren 13·6 g Essigsäure entsprachen. Da beim Verkochen von 4000 kg Füllmasse (mit 80 Proc. Zucker) 25 l Flüssigkeit im Vorwärmer sich ansammeln, so entstehen vom Gewichte des verkochten Zuckers 0·023 Proc. an diesen Säuren. Es wurde erkannt, dafs der Dicksaft die Säuren in Form von Ammoniumsalzen enthielt, dafs dieselben beim Verkochen des Saftes durch Dissociation sich spalteten. Die Füllmasse reagirte alkalisch, das verdampfte Wasser sauer.

Durin (1) stellte Versuche an über den Zusammenhang zwischen dem *Salzgehalte von Rohzuckern* und der aus diesen zu erhaltenden Menge von Zuckerkrystallen. Er wollte namentlich feststellen, ob das Verhältnifs richtig sei, welches man häufig in der Praxis benutze, dafs 1 Th. Salze 4 Th. Zucker in den Syrup überzuführen vermöge. Er zeigte, dafs viele Salze gar keinen Einflufs auf die Krystallisation des Zuckers übten, so das Chlornatrium, Chlorkalium; dafs Kalisalpeter und Kaliumsulfat die Löslichkeit des Zuckers in Wasser etwas verringere, dafs Chlorcalcium, wenn es in kleinen Mengen vorhanden sei, grofse Mengen von Zucker aus den Lösungen zur Krystallisation bringe, dafs aber gröfsere Mengen von Chlorcalcium und anderen zerfliefslichen Salzen die Zuckerlösung zähflüssig machen und dadurch

(1) Compt. rend. 81, 621; vgl. übrigens Marschall, Jahresber. f. 1870, 1204 und Feltz, Jahresber. f. 1870, 1206.

die Krystallisation von Zucker hindere. Die Annahme, dafs 1 Th. Salz im Allgemeinen 4 Th. Zucker an der Krystallisation hindere, ist demnach nur annähernd den wirklichen Verhältnissen entsprechend. — Die gewöhnliche Annahme, dafs 1 Th. Glycose im Stande wäre 2 Th. Zucker an der Krystallisation zu hindern, hält Durin für entschieden zu ungünstig. Bei Seinen Versuchen führten 100 Th. Glycose höchstens 70 Th. Rohrzucker in die Melasse ein.

P. Lagrange (1) untersuchte die *Wirkung der Salze auf die Krystallisation des Zuckers.* Er löste gleiche Mengen der verschiedenen Salze (2 kg) in Wasser, brachte sämmtliche Lösungen auf dasselbe Volum und fügte dann zu jeder 100 kg auf Fadenprobe eingekochten Syrups. In ein Krystallisirgefäfs wurde ein den Salzlösungen gleiches Volum Wasser gebracht. Nach der Krystallisation wurde der ausgeschiedene Zucker abgeschleudert und gewogen. Die unter Wasserzusatz erhaltene Menge wurde für normal gehalten und für jedes Salz der Melassebildungscoëfficient in der Weise berechnet, dafs ermittelt wurde, wie viele Theile Zucker durch 1 Th. des Salzes weniger auskrystallisirte.

Salze	100 kg Füllmasse lieferten Zucker	Coëfficient
Chlornatrium	54 kg	0
Chlorcalcium	53 „	0·50
Chlorkalium	48 „	3·00
Natriumsulfat	50 „	2·00
Kaliumsulfat	47 „	3·50
Natriumcarbonat . . .	47 „	3·50
Kaliumcarbonat . . .	47 „	3·50
Natriumnitrat . . .	41 „	6·50
Natriumphosphat . .	44 „	5·00
Kaliumnitrat	43 „	5·50.

Da nur etwa $^3/_{10}$ der Salze im Zucker aus Chlormetallen und Sulfaten, dagegen $^7/_{10}$ aus Nitraten bestehen, so glaubt Lagrange,

(1) Compt. rend. 81, 1249.

dafs der Durchschnittscoëfficient für Salze im Allgemeinen mit Recht zu 5 angenommen würde.

Renius (1) gewinnt auch aus den *Nachproducten* gute Krystalle von Zucker, indem Er die betreffenden Syrupe im Vacuum eindampft, bis eine Probe der Masse unter temperirtes Wasser gehalten als weicher Teig erscheint. Sodann bringt Er die Füllmasse in ein Krystallisirgefäfs mit doppelter Wandung. Zwischen den beiden Wandungen befindet sich Wasser, das durch Dampfröhren auf die Temperatur des Vacuums erwärmt wird. Ist der Kasten gefüllt, so erniedrigt man die Temperatur des Krystallisirgefäfses langsam. Es bilden sich Krystalle, die bei der langsamen Abkühlung wachsen und so grofs werden, dafs sie mit einer Centrifuge isolirt werden können. Nimmt die Gröfse der Krystalle bei weiterer Abkühlung nicht mehr zu, so ist die Masse zum Centrifugiren fertig.

Henry A. Tremain (2) theilt die Resultate der *Analysen* einer Reihe von *Zuckersorten und Syrupen* mit. Er nahm Rücksicht auf einen Gehalt an Glucose, Saccharose, Salze und Wasser. Da die Quelle der untersuchten Objecte nicht angegeben, ist die Mittheilung der von Tremain zusammengestellten Tabelle ohne besonderen Werth.

J. M. Merrick (3) will die *Güte des Zuckers* prüfen durch Bestimmung der Zeit, die er gebraucht, um invertirt zu werden.

Neubauer (4) sprach in einem Vortrage über die *Reife der Trauben und ihre Behandlung bis zur Gährung*. Die Blätter der Reben enthalten dieselben Stoffe, die man später in den reifen Trauben findet. 1 kg Blätter enthält 8 bis 10 g Zucker. In den Blättern ist wie in den Trauben zuerst Aepfelsäure, später Weinsäure enthalten. Nur letztere kann durch Chaptal's *Antiacit* (Aetzkalk) entfernt werden. Während der Reife der Trauben nimmt ihr Gehalt an Zucker zu, der an Säure ab. Von Ende Juli bis October veränderte sich der Zuckergehalt

(1) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzucker-Industrie im deutschen Reiche 1875, 127 in Dingl. pol. J. 218, 375. — (2) Am. Chemist 6, 43. — (3) Am. Chemist 6, 201. — (4) Deutsche Weinzeitung : Dingl. pol. J. 215, 476.

der Trauben von 0·5 Proc. auf 18 Proc., der Säuregehalt von 2·7 Proc. auf 0·6 Proc. Die unreife Traube enthält freie Säure, die durch Kalisalze bei der Reife neutralisirt wird. — Die Trauben erreichen bei ihrer Entwickelung einen Punkt des Maximums der Güte, später vermindert sich ihr Werth. Die Edelfäule wird in der Regel als der Zustand der höchsten Güte angesehen. Neubauer ist der Ansicht, daſs nur für reiche Besitzer groſser Güter dieser Zustand der Traube für die Ernte abgewartet werden dürfe, der Verlust an Wasser bei dem allmählichen Trocknen der Beeren, der Verlust an Zucker durch ausflieſsenden Saft zerplatzter Trauben, durch die Entwickelung von Pilzen (Botrytis acinorum) bedinge es, daſs der kleine Weinbauer die Traube vor der Edelfärbe, oder während derselben, jedenfalls vor dem Zerplatzen der Beeren ernte. Von Mitte September bis 12. October 1868 verminderte sich das Gewicht von 1000 Beeren des Johannisberges von 1072 auf 756 g. Die Trauben, welche bis zu Rosinen eintrocknen, geben einen bouquetlosen Wein. Auch auf das Wetter muſs man bei der Ernte Rücksicht nehmen, während des Regens saugen sich die Beeren voll Wasser und verlieren Zucker. — Die vorsichtig (ohne Zerquetschung von Kernen und Rappen) zermalmten Beeren läſst man zweckmäſsig 5 bis 8 Tage stehen. Durch die beginnende Gährung wird der Saft dann so dünnflüssig, daſs er sich leicht durch Keltern gewinnen läſst. Gesunde Trauben des Steinberges lieferten 70 Proc. Most, 30 Proc. Trebern, sehr zuckerreiche Rosinentrauben 58 Proc. Most, 42 Proc. Trebern. Je edler der Most, um so mehr bleibt von ihm in den Trebern. Neu gegohrener Most liefert übrigens einen Wein, der leicht einen Stich bekommt. Die Trebern empfiehlt Neubauer zur Vermehrung des Mostes (Nachkeltern mit dünnem Most, mit Zuckerwasser) zu verwenden. Die Trebern verändern sich aber sehr schnell, in 48 Stunden verlieren dieselben ihren Zuckergehalt von 8·4 Proc. bis auf 2·4. — Zur Prüfung des Mostes verwirft Neubauer die Oechsle'sche Mostwage, er zieht die von v. Babo in Klosterneuburg angegebene vor. Die Oechsle'sche Wage miſst nur das Zuckerwasser des Saftes.

A. Cossa, Pecile und B. Porro (1) untersuchten die *Zusammensetzung des Mostes in den verschiedenen Perioden der Reife der Trauben.* Zu der Untersuchung, die in 8 Perioden in je 10tägigen Zwischenräumen vom 26. Juli bis 30. September durchgeführt wurde, diente eine weifse Traube, die in Italien unter dem Namen „Arumont“ bekannt ist.

Datum	In 1000 Gewichtstheilen Trauben		In 1000 Gewichtstheilen Beeren		Spec. Gewicht	In 1000 cbcm Most waren enthalten: Gramm						
	Beeren	Kämme	Most	Kerne u. Schalen		Traubenzucker	Gesammtsäure	Saures Kaliumtartrat	Freie Weinsäure	Extractivstoffe	Stickstoff	Weinasche
26. Juli	925	75	918	87	1·0204 1)	5·5	36·00	7·52	7·89	44·12	0·908	2·440
4. Aug.	934	66	957	43	1·0182 1)	6·94	31·87	8·65	7·10	40·95	0·808	2·290
13. „	938	62	958	42	1·0218 1)	15·6	30·00	6·02	5·52	47·55	0·857	2·360
22. „	935	65	962	38	1·0328 1)	28·7	29·92	4·51	4·86	70·65	0·381	1·722
1. Sept.	944	56	963	37	1·0338 2)	57·5	20·10	5·64	3·68	72·40	0·238	4·570
10. „	926	74	948	52	1·0477 2)	96·2	17·77	7·52	2·50	120·45	0·332	5·100
20. „	917	83	955	45	1·0638 3)	134·7	12·75	7·15	2·24	152·40	0·475	2·001
30. „	927	73	960	40	1·0583 4)	119·0	9·82	6·01	1·84	139·20	0·700	1·994

1) Bei 17·5°. — 2) Bei 21·2°. — 3) Bei 18·2°. — 4) Bei 22°.

A. Dupré (2) hielt einen Vortrag über die *natürlichen Bestandtheile der Weine.* Er giebt an, welche und in welchen Mengen dieselben im Wein bleiben. Durch eine mitgetheilte Tabelle will Er für verschiedene Weine die natürliche Zusammensetzung und damit die Mittel angeben, eine etwaige Fälschung

(1) Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchemie 1875, 341 im Dingl. pol. J. 217, 342. — (2) Chem. News 31, 125 u. 137.

zu erkennen. An den Vortrag schloss sich in der „society of public analysts“ eine Discussion, auf die näher einzugehen hier nicht der Ort ist.

Béchamp (1) macht darauf aufmerksam, dass im *Wein*, wenn derselbe entfärbt, schwach concentrirt und von Weinstein befreit ist, außer Zucker noch zwei die Polarisationsebene drehende Substanzen enthalten sind. Sowohl die Polarisationsinstrumente als auch die Anwendung der alkalischen Kupferlösung sind durch diese Substanzen beeinflusst, so dass allein die Gährung benutzt werden kann, um im Wein den Zucker zu bestimmen.

G. Chancel (2) weist darauf hin, dass eine von diesen von Béchamp im Wein gefundenen, auf alkalische Kupferlösung reducirend wirkende Substanzen identisch sei mit den von Pasteur im Wein erkannten Gummi.

Auch E. J. Maumené (3) spricht Sich über die Natur dieser Körper aus, die Er für Säuren hält.

J. M. Merrick (4) untersuchte verschiedene *Weinsorten Californiens* und theilt die Analysen derselben mit.

R. M. Cooper (5) analysirte eine Reihe von *Weinsorten aus Virginia* und theilt die Resultate der Untersuchungen mit.

J. Graham (6) setzt Seine Mittheilungen über *Bierbrauerei* (7) fort.

Aimé Girard (8) lieferte einen Bericht über das *Bier auf der Ausstellung in Wien.*

Lintner (9) untersuchte zwei *Malzproben*, die mit dem Malzkeimapparat von Jos. Gecmen hergestellt waren. Das *eine* Malz stammte aus der Brauerei von Sboril und Comp. in Simmering und war auch in Gecmen's Apparat gedarrt. Mit

(1) Compt. rend. **80**, 967; Chem. News **31**, 217. — (2) Compt. rend. **81**, 46; Chem. News **32**, 61. — (3) Compt. rend. **80**, 1026. — (4) Am. Chemist **6**, 85. — (5) Chem. News **32**, 160. — (6) Monit. scientif. [3] **5**, 462 u. 618. — (7) Jahresber. f. 1874, 1174. — (8) Monit. scientif. [3] **5**, 721. — (9) Mitth. der Station f. Brauerei Weihenstephan 1875, 18 in Dingl. pol. J. **216**, 182.

Ausnahme einiger dunkler Körner besafs das Malz eine schöne helle Farbe, hatte reinen aromatischen Geruch und löste sich leicht. Der Blattkeim war knapp bis zur Hälfte des Kornes entwickelt. Die zweite Malzprobe stammte von der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz, sie war gedarrt mit dem Apparate Kaden-Wittig. Die Farbe der Körner war sehr gleichmäfsig lichtbraun, der Blattkeim war gröfstentheils bis zur Hälfte entwickelt, zuweilen über die Hälfte hinaus. Auch diese zweite Probe besafs reinen aromatischen Geruch. — Der Säuregrad bei der Malze war ein verhältnifsmäfsig geringer. — Die Analysen führten zu folgenden Resultaten :

	1.	2.
Wasser	6·12	4·58
Extract	70·84	73·77
Darin Zucker	80·17	55·76.

In der Bierbrauerei von Gabriel Sedlmayer in München kam eine heftige *Explosion vor durch plötzliche Entzündung von Malz* (1). An einem Malzschrotapparat sollte eine Reparatur vorgenommen werden. Dem dabei benutzten offenen Lichte kam fein vertheiltes Malz zu nahe, es entzündete sich und pflanzte die Entzündung explosionsartig unter starker Detonation, Zertrümmerung von Fenstern u. s. w. durch das ganze Local fort.

A. Müller (2) fand in den *Malztrebern* einer Bayerisch-Bierbrauerei :

	in frischem Zustande		lufttrocken	
Wasser	77·28	Proc.	9·60	Proc.
Protein	5·44	„	21·62	„
Fett	1·63	„	6·52	„
Stickstofffr. Extractst.	10·19	„	40·00	„
Cellulose	4·22	„	17·29	„
Asche	0·91	„	3·65	„
Sand	0·33	„	1·32	„

(1) Dingl. pol. J. **218**, 183 aus „Der bayerische Bierbrauer" 1875, 65. — (2) Biedermann's Centralbl. für Agriculturchemie 1875, 383; Dingl. pol. J. **217**, 80.

Die Trockensubstanz enthält 4 Proc. Asche. Diese besteht in 100 Theilen aus Kieselsäure 27·2, Eisenoxyd 2·1, Kalk 16·8 Magnesia 11·4, Manganoxyd 1·5, Kali (Spuren von Natron) 2·1, Phosphorsäure 38·9. Bei der Verfütterung würde man den Mangel an Kali in den Trebern passend ersetzen durch Gras von Spüljauchen-Rieselwiesen. 100 Th. Trockensubstanz des *Berliner Rieselwiesengrases* enthält : Kieselsäuse 0·95, Eisenoxyd 0·06, Kalk 1·12, Magnesia 0·38, Natron 0·11, Kali 4·18, Phosphorsäure 1·05, Chlor und Schwefelsäure 1·74. Aufserdem würde zur Verwerthung des hohen Gehaltes der Trebern an Phosphorsäure und Eiweifsstoffen ein Zusatz von Stroh erwünscht sein.

Garton (1) stellt *Bierwürze aus Malztrebern* dar, indem Er letztere mit Schwefelsäure von 1·01 bis 1·02 spec. Gewicht einige Stunden bei 100° digerirt, die saure Flüssigkeit mit Thierkohle klärt und dann mit Kreide neutralisirt. Die vom Gyps abgezogene Lösung dient als Bierwürze.

A. Schwarz (2) theilt mit, dafs der *Hopfen* in Amerika immer geschwefelt wird. Nach Seinen Beobachtungen wird dabei das Hopfenöl verändert, die Löslichkeit des Harzes in der Bierwürze vermindert. Amerikanische Biere scheiden daher während der Gährung nur sehr wenig Harz aus und klären sich schwer. Als zweckmäfsigste Methode des Hopfens von Bierwürzen empfiehlt Schwarz folgende : Die abgeläuterte Würze wird im Kessel gekocht, bis sie sich vollständig bricht. Dann werden 2/5 der zum Sude bestimmten Hopfenmenge zugegeben. Nach einstündigem Kochen werden wieder 2/5 des Hopfens in die Würze gebracht. Hat die Würze sodann die erwünschte Concentration erreicht, so wird das letzte 1/5 des Hopfens gut zerrieben in die Ausschlagbütte oder den Hopfenseiher gebracht und die Würze über denselben ausgeschlagen. — Nach Lintner (3) ist die Angabe von Balling, das ätherische Oel des Hopfens vermittele die Löslichkeit des Hopfenbitterstoffes in der

(1) Dingl. pol. J. **218**, 580. — (2) Schwäbischer Bierbrauer 1875, 169. — (3) Allgem. Hopfenztg. 1875, 69; beide Abhandlungen zusammengefafst : Dingl. pol. J. **219**, 268.

Bierwürze und auch die von Habich ausgesprochene Ansicht, der Zuckergehalt der Bierwürze sollte die Auflösung des Harzes bewirken, nicht richtig. Man müsse zugestehen, dafs man die Substanz, welche das Hopfenharz in die Würze überführt, noch nicht kenne, dafs man nur wisse, diese Substanz würde durch die Gährung zerstört. Ebenso ist auch die Natur der Gerbsäure des Hopfens noch nicht genügend festgestellt.

Siegfried (1) untersuchte 9 Biersorten aus Bonn auf *Hopfensurrogate.* Er benutzte die von Dragendorff bestätigte Thatsache, dafs das Hopfenbitter durch basisches Bleiacetat vollständig gefällt wird, dafs also ein mit diesem Reagens versetztes Bier nur noch bitter schmecken kann, wenn es Bitterstoffe enthält, die nicht vom Hopfen stammen. Von den 9 untersuchten Bieren hinterliefs nur eines nach dem Ausfällen mit Bleiessig beim Eindampfen einen amorphen braunen Rückstand, dessen Menge 0·2 g pro Liter des Getränkes betrug und der intensiv bitter schmeckte. Siegfried spricht Sich bei dieser Gelegenheit über Bieruntersuchungsmethoden im Allgemeinen aus.

O. Kohlrausch (2) untersuchte eine Reihe von *österreichischen Bieren.* Oesterreich producirt jetzt jährlich über 1221 Millionen Liter Bier und liefert eine grofse Quantität desselben in den Welthandel. Die Untersuchungen wurden durchgeführt mit Bier, welches durch anhaltendes Schütteln von Kohlensäure befreit war. Die Farbe des Bieres wurde nach Stammer's calorimetrischer Methode (3) bestimmt, die Dichte mit dem Pykrometer bei 19°. Die Asche wurde erhalten aus 50 g Bier durch Eindampfen desselben, Verkohlung des Rückstandes, Ausziehen der Kohle mit Wasser, Einäschern der Kohle und Vereinigung der weifsgebrannten Asche mit dem Rückstande, den der wässerige Auszug beim Verdampfen hinterliefs. Die Kohlensäure wurde in nicht geschütteltem Biere bestimmt, indem etwa 200 g des Bieres in 50 cbcm einer ammoniakalischen

(1) N. Rep. Pharm. 24, 412; Chem. Centr. 1875, 664. — (2) Organ d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie 1874, 762; Dingl. pol. J. 216, 57. — (3) Jahresber. f. 1872, 1037.

Chlorbaryumlösung gebracht wurden, die Kohlrausch gewann durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer doppelt-normalen Chlorbaryumlösung, zwölfstündiges Stehen des Gemisches und Filtriren der Flüssigkeit. Nachdem das Bier mit der Chlorbaryumlösung in einem gut verschlossenen Kolben eine halbe Stunde gestanden hatte, wurde das Gemisch gekocht und der entstandene Niederschlag von Baryumcarbonat auf einem Filter gesammelt. Seine Menge wurde ermittelt durch Ueberführung in Sulfat. Die kleinen Mengen von Schwefelsäure, die die Biere enthalten (0·0047 bis 0·0154 Proc.), wurden vernachlässigt. — Die Bestimmung von Alkohol, Extract und Wasser geschah nach Balling. Kohlrausch ist indessen der Ansicht, dafs gewichtsanalytische Bestimmung derselben sicherere Resultate ergeben haben würde. In folgender Tabelle sind die Analysen der Biere zusammengestellt :

		Farbe bestimmt nach Stammer's Farbenmaſs	Dichte bei 19°	Asche in Gewichtsprocenten des von CO_2 befreiten Bieres	Kohlensäure	A Alkohol	E Extract	W Wasser	Wirklicher Vergährungsgrad	Quotient $\frac{E}{A}$
						ermittelt nach Balling's saccharometrischer Probe				
1.	Klein-Schwechater Exportbier (Flaschenbier)	10·5	0·0174	0·1940	0·25	3·90	6·15	89·95	7·48	1·57
2.	St. Marxer Lagerbier (Faſsbier)	5·3	1·0189	0·2481	0·24	2·76	6·00	91·24	5·38	2·17
3.	Hütteldorfer Lagerbier (Faſsbier)	10·0	1·0177	0·2006	0·16	3·67	6·05	90·28	7·08	1·65
4.	Liesinger Lagerbier (Faſsbier)	9·5	1·0179	0·2208	0·20	3·11	6·55	90·34	6·00	2·10
5.	Pilsener Lagerbier bürg. Brauhaus (Faſsbier)	5·2	1·0129	0·1974	0·14	3·55	5·15	91·30	6·89	1·45
6.	Chotzener Lagerbier (Faſsbier)	5·9	1·0126	0·1705	0·10	2·99	4·95	92·06	5·84	1·66
7.	Wittingauer Lagerbier (Faſsbier)	4·2	1·0106	0·2144	0·30	3·42	4·65	91·93	6·67	1·36
8.	Staaler Exportbier (Flaschenbier)	6·7	1·0100	nicht best.	0·22	4·79	4·65	90·56	9·19	0·97
9.	Kreuzherren Brauerei in Prag: Prälatenbier (Flaschenbier)	9·5	1·0160		0·29	4·32	5·95	89·73	8·29	1·37
10.	Kreuzherren Brauerei in Prag: Lager in 1 l Flaschen	6·5	1·0128	0·1787	0·24	3·42	4·75	91·83	6·68	1·38
11.	Brüder Tschinkel'sche Brauerei Lobositz: Alebier (Flaschenbier)	9·1	1·0204	0·2271	0·28	3·68	7·10	89·22	7·05	1·93
12.	Brüder Tschinkel'sche Brauerei Lobositz: Schankbier (Flaschenb.)	5·6	1·0129	0·1676	0·19	3·41	4·85	91·74	5·48	1·42
13.	Gräflich Larisch-Mönnich'sche Brauerei Karwin: Extra Damenbier (Flaschenb.)	nicht best.	1·0181	0·2187	0·15	2·89	5·95	91·16	5·60	2·06
14.	Gräflich Larisch-Mönnich'sche Brauerei Karwin: Lagerbier (Flaschenbier)		1·0173	0·2422	0·17	3·45	6·35	90·20	6·65	1·84
15.	Gräflich Larisch-Mönnich'sche Brauerei Karwin: Salonbier (Flaschenbier)		1·0285	0·3118	0·25	4·36	8·45	87·19	8·23	1·94

Friedr. Goppelsröder (1) stellte in einer Tabelle die Resultate Seiner Analysen von *Baseler Bieren* zusammen.

A. Vogel (2) macht auf den *Stickstoffgehalt des Malzextractes* aufmerksam. Er fand denselben direct durch Verbrennung zu 0·848 Proc. Er versuchte sodann den Eiweißgehalt des Extractes durch Titriren mit einer Gerbsäurelösung zu bestimmen, kam aber noch nicht zu sicheren Resultaten, weil es Ihm nicht gelang, ein einfaches Erkennungsmittel für den Punkt der Ausfällung aller Proteïnsubstanzen zu finden.

P. E. Lockwood (3) fabricirt *condensirtes Bier*. Er verdampft Bier in einem Vacuumapparat, bis der Rückstand die Consistenz eines Syrups besitzt. Das Alkohol und Wasser enthaltende Destillat wird aufs Neue destillirt und der dabei isolirte Alkohol dem Rückstand im Vacuum wieder zugesetzt. Diese Bierconserve kann in Bier verwandelt werden durch Zusatz von kohlensäurehaltigem Wasser, oder durch Auflösen in Wasser und Einleitung einer Gährung durch Zusatz von Hefe.

J. Hanamann (4) theilt Seine Erfahrungen mit über die *Surrogatbrauerei*. Er macht darauf aufmerksam, daſs der Preis der Materialien jetzt dazu zwinge, das theure Malz theilweise durch stärkehaltige Substanzen zu ersetzen. Stärke, Reis und Mais sind es, die in dieser Richtung besondere Beachtung verdienen. Die Stärke (in Form von gereinigtem Kartoffelmehl) bewirkt eine sehr rasche Vergährung der Würze und dabei die Bildung einer groſsen Menge sehr rasch entartender Hefe. Für unsere klimatischen Verhältnisse ist der Mais jedenfalls dem Reis als Zusatz zum Malz vorzuziehen. 86 Gewth. Mais geben dieselbe Menge Extract, wie 100 Gewth. Gerste. Von einem Hektar erntet man 1000 kg Gerste, aber 2500 kg Mais, so daſs bei Bebauung derselben Fläche mit Mais 3mal so viel Extract erzielt werden kann, als beim Cultiviren von Gerste. Manche Maissorten kommen auch bei uns zu vollständiger Reife, namentlich

(1) Dingl. pol. J. **217**, 328. — (2) N. Rep. Pharm. **24**, 195. — (3) Aus Standard in Monit. scientif. [3] **5**, 350. — (4) Fühling's landwirthschaftl. Zeitung 1875, 59 u. 114 in Dingl. pol. J. **218**, 345.

der langkolbige Tiroler Frühmais bewährt sich bei Culturversuchen sehr gut. Die Darstellung von Malz aus Mais ist nicht rathsam. Mais verlangt höhere Temperatur zum Keimen als Gerste und ist dann sehr leicht dem Schimmeln ausgesetzt. Bier aus Maismalz säuert aufserordentlich leicht. Langgewachsenes Gerstenmalz ist sehr gut geeignet, Mais aufzulösen. Der Mais mufs dazu unter Vermeidung von Erhitzung fein gemahlen werden oder man mufs ihn in schwefligs. Wasser aufweichen, durch Kochen und Dämpfen aufquellen, ehe man ihn mit dem Malze mischt. Ueber 50 Proc. des Malzes an Mais zu verwenden, ist nicht rathsam, weil sonst die Vollständigkeit der Verzuckerung in Frage gestellt wird. Die Gährung der Malzbiere verläuft langsam, sie klären sich sehr schwer, werden aber sehr feurig und moussirend. Bei Brauversuchen verwendete Hanamann Mais und Reis von folgender procentischen Zusammensetzung:

	Mais	Reis
Stärkemehl	72·55	85·19
Dextrin	8·04	2·63
Albumin	0·38	0·24
Nicht coagulirbare Proteïnstoffe	1·33	6·75
Fibrin	2·46	
Unlösliches Proteïn	7·67	
Fett	4·52	0·82
Cellulose	5·27	2·55
Extractivstoffe	0·84	—
Mineralstoffe	1·94	1·82.

Die aus diesem Material und aus Stärke gewonnenen Decoctionswürzen, bei deren Bereitung immer 40 Proc. vom Malzgewichte von den Surrogaten zugesetzt wurde, hatten folgende Zusammensetzung:

	Reine Malzwürze	Mais-Malzwürze	Reis-Malzwürze	Stärke Malzwürze
Zucker	4·96	4·08	4·84	4·87
Dextrin	6·05	6·83	6·35	6·60
Extract	12·29	12·27	12·30	12·32
Proteïnkörper . . .	0·82	0·78	0·68	0·42
Andere Stoffe (?) . .	0·46	0·58	0·43	0·43
Polarisation (Soleilgrade)	+130	+133	+132	+136

Zusammensetzung der vergohrenen Würzen nach der Hauptgährung:

	Reine Malzwürze	Mais-Malzwürze	Reis-Malzwürze	Stärke-Malzwürze
Alkohol	2·71	2·76	2·90	3·19
Zucker	1·05	1·12	0·98	0·35
Dextrin	4·54	4·31	4·42	4·74
Extract	6·59	6·48	6·25	5·91
Proteïnkörper	0·43	0·39	0·33	0·28
Andere Stoffe	0·57	0·66	0·52	0·54
Polarisation (Soleilgrade)	+72	+68	+66	+69

Mikulinski (1) theilt in Bezug auf *Alkoholgewinnung mit schwefliger Säure* mit, daſs unter Anwendung von schwefliger Säure die Ausbeute um 3 bis 4 Proc. gröſser sei als ohne dieselbe, daſs aber der Alkohol einen unangenehmen Geruch erhalte, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Mercaptan.

J. König (2) beantwortete die Frage, ob als Beifutter zu *Kornbranntwein-Schlämpe* Steck- oder Runkelrüben gegeben werden sollten dahin, daſs diese Art der Fütterung nicht rationell sei. Aus Seinen Versuchen ergiebt sich vielmehr, daſs die passendste Beifütterung zu Schlämpe Heu und Stroh sei, letzteres am besten zu Häcksel geschnitten und mit der heiſsen Schlämpe aufgebrüht. Zu jeder Mahlzeit soll dieses Beifutter in zwei Portionen verabreicht werden.

Die im vorigen Jahresberichte (3) erwähnte Untersuchung von Boussingault über *Kirschenwasser* findet sich ausführlich in den Ann. chim. phys. (4).

F. Plattner (5) lieſs Sich folgendes Verfahren für die *Klärung und Entfuselung von Liqueuren* patentiren. Auf 8 l der aromatisirten und gesüſsten Flüssigkeit wendet man 2 Loth reine Stärke, 1 Loth fein pulverisirtes präparirtes Eiweiſs und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 264; Chem. Centr. 1875, 233; vgl. Jahresber. f. 1870, 1209; f. 1873, 1075. — (2) Landw. Ztg. für Westphalen u. Lippe 1874, 404; Dingl. pol. J. 216, 378. — (3) Jahresber. f. 1874, 1047, 1181. — (4) Ann. chim. phys. [5] 4, 285. — (5) Dingl. pol. J. 215, 283.

1 Loth Milchzucker an. Mit dieser Mischung wird die Flüssigkeit mehrere Male stark geschüttelt, dann 24 Stunden ruhig sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist der Liqueur so klar, dafs eine Filtration nicht mehr nöthig ist und zugleich ist derselbe von allem Fuselöl befreit.

Heizung und Beleuchtung.

H. Meidinger (1) spricht über die *Entzündlichkeit der Kohlen und eine neue Prefskohle.* Als Entzündlichkeit einer Kohle bezeichnet Er die Leichtigkeit, mit welcher ein kleines Stück derselben an freier Luft bei Einwirkung einer Wärmequelle ins Glühen, resp. auf die Entzündungstemperatur gelangt und darin beharrt, fortbrennt nach Entfernen der Wärmequelle. Die Mängel, welche in dieser Beziehung die gewöhnlichen Holzkohlen besitzen, sind in neuerer Zeit durch die Fabrikation besonders präparirter Holzkohlen (2) beseitigt. Aus einem Gemisch von Holzkohlenpulver, Salpeter und einem Bindemittel (Gummi oder Thon) werden Ziegel geprefst von verschiedenen Dimensionen. Nach dem Trocknen brennen diese Kohlen langsam fort, wenn sie an einer Ecke entzündet werden. Von M. Schlochauer u. Comp. in Berlin bekam Meidinger Stücke von 25 cm Länge, 10 cm Breite und 5·8 cm Dicke und absolutem Gewichte von 880 g und spec. Gew. 0·7, Aschengehalt 17 Proc., Wassergehalt 9 Proc. Der Verein für chemische Industrie in Mainz (Frankfurt a. M., Bleichstrafse 11) liefert Stücke zu 20, 8·5 und 9·5 cm, von 1300 g Gewicht, 15 Proc. Asche. Ferner Stücke von 14·7, 10, 5·3 cm, 600 g Gewicht mit 10 und 13 Proc. Asche. Drittens Stücke von 14·7, 10, 3·2 cm, 370 g Gewicht, und viertens Stücke von 10, 7·1, 5·2 cm, 300 g Gewicht mit 12 Proc. Asche. Der

(1) Badische Gewerbeztg. in Dingl. pol. J. **216**, 88. — (2) Jahresber. f. 1874, 1189.

Wassergehalt betrug 7 Proc. Das spec. Gew. war etwa 0·8. Die Verbrennung wandert durch die Kohlen schneller von oben nach unten als umgekehrt, ein Stück von 9 qcm Fläche und 10 cm Höhe brannte von oben nach unten eine Stunde lang. Das Brennen ist nur durch Luftentziehung zu unterbrechen, in Wasser zerfallen die Kohlen zu einem Brei. Meidinger empfiehlt diese Prefskohlen für Polarexpeditionen.

In einem längeren Aufsatze über *Torf und seine Benutzung* liefert J. Nelson Gowenlock (1) die Schilderung eines Torfs von Oswego, N. Y. Der Torf besitzt ein spec. Gew. von 1·45, enthält 13·89 Proc. Asche, 10·30 Proc. Wasser, 39·35 Proc. Kohlenstoff, 5·48 Proc. Wasserstoff, 0·70 Proc. Stickstoff und 29·78 Proc. Sauerstoff.

Dingler's pol. J. (2) bringt eine Zusammenstellung von Analysen von *Torf, Mineralkohlen und Coaks aus Oesterreich.*

E. W. Binney (3) macht Mittheilungen über *Pflanzenreste in verschiedenen Kohlen.* Er deutet an, wie die verschiedenen Kohlenarten die morphologischen Pflanzenbestandtheile verschieden deutlich enthalten.

P. Schweitzer (4) untersuchte eine *Steinkohle aus Missouri.* Er macht darauf aufmerksam, dafs die Asche einer Kohle durchaus nicht identisch ist mit deren Gehalt an unorganischen Körpern. Der Gehalt an Schwefel und namentlich an Schwefelsäure wird bei der Verbrennung zum gröfsten Theile verflüchtigt. Die von ihm analysirte Kohle lieferte nur 17·621 Proc. Asche. Schon Wasser entzog übrigens der Kohle 10·358 Proc. unorganischer Körper. Den Gesammtgehalt der Kohle an unorganischen Substanzen fand Schweitzer zu 30·4514 Proc. Die Kohle hatte folgende Zusammensetzung :

(1) The Cultivator and Country Gentleman 1875, 275. — (2) Dingl. pol. J. 218, 374. — (3) Am. Chemist 5, 341. — (4) Aus „The Catalogue of the University of the State of Missouri" 1875.

	Ganze Kohle	organ. Substanz	stickstofffrei
Kohlenstoff	50·74	79·19	80·30
Wasserstoff	3·90	6·09	6·18
Stickstoff	0·88	1·38	—
Sauerstoff	8·55	13 34	13·52
Wasser	5·47	—	—
Mineralkörper	30·54	—	—

Die Kohle lieferte 66·125 Proc. zum gröfsten Theil harte Coaks, nur eine kleine Menge der Coaks zerfiel. Diese Coaks enthielten 13·12 Proc. Schwefel. Ihre Zusammensetzung war folgende :

	Ganze Coaks	organ. Substanz	stickstofffrei
Kohlenstoff	58·36	88·52	89·30
Wasserstoff	1·48	2·25	2·27
Stickstoff	0·58	0·88	—
Sauerstoff	5·54	8·35	8·43
Mineralkörper	34·09	—	—

In ähnlicher Weise wird auch noch die Zusammensetzung der Kohle nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Ausziehen mit Salzsäure angegeben.

Beghin und Ch. Mène (1) untersuchten eine *Kohle von der Insel Süderoe* (eine der Färoer-Inseln). Sie fanden in der Probe :

Flüchtiges	46·520
Coaks	51 980
Asche	1·500.

Die Elementaranalyse gab :

Hygroskopisches Wasser	1·052
Kohlenstoff	70·672
Wasserstoff	5·148
Stickstoff u. Sauerstoff . .	21·628
Asche	1·500.

Die Dichte der Kohle ist 1·3531. Sie halten die Kohle danach für einen gagatartigen Lignit aus der Tertiärperiode.

(1) Compt. rend. 60, 1404.

S e r g i u s K e r n (1) theilt die Resultate von *Analysen von russischen Kohlen mit.*

J. W. T h o m a s (2) untersuchte die *Gase, welche Kohlen aus Süd-Wales* enthielten. In einer Untersuchungsreihe erwärmte er die Kohlen im Vacuum auf 100° und beobachtete einerseits die Gesammtmenge der Gase, andererseits die Zusammensetzung derselben. Er fand, daſs 100 g Kohlen unter diesen Verhältnissen 24·0 bis 600·6 cbcm Gas lieferten, welches 2·62 bis 36·42 Proc. Kohlensäureanhydrid, 0·34 bis 6·09 Proc. Sauerstoff, 2·68 bis 93·13 Proc. Sumpfgas und 1·10 bis 80·11 Proc. Stickstoff enthielt. Bei einer zweiten Reihe von Versuchen analysirte Er die Gase, welche bei dem Brechen der Kohlen von selbst ausströmten.. Dieses Gas enthält 47·37 bis 97·65 Proc. Sumpfgas (die untere Grenze wurde nur einmal beobachtet, fast immer betrug der Gehalt des Gases an Sumpfgas über 90 Proc.), 0·10 bis 4·26 Proc. Kohlensäureanhydrid, 0·11 bis 10·15 Proc. Sauerstoff (meistens fehlte übrigens jede Spur dieses Gases), 0·69 bis 41·58 Proc. Stickstoff (meistens betrug die Menge des Stickstoffs weniger als 5 Proc.).

M e y e r (3) beurtheilt die *Güte von Steinkohlen* durch Ermittelung ihrer Heizkraft (aus der chemischen Zusammensetzung gefolgert), durch Bestimmung des Aschengehaltes, des Backvermögens (Coaksausbeute) und der Festigkeit. Er zeigt an einigen in der Nähe von Rouen benutzten Kohlensorten die Zuverlässigkeit dieser Prüfungsmethode.

Nach einer Mittheilung von W. H a c k n e y (4) ist es P e n r o s e und R i c h a r d s in Swansea gelungen, *Coaks aus Anthracit* herzustellen. Anthracit, der frei sein muſs von Schieferkohle und Steinen, wird mit guter bituminöser Kohle und Pech gemischt in dem Verhältniſs von 60 zu 35 zu 5. Das zerkleinerte Gemisch wird in Coaksöfen ausgebreitet, mit einer 50 mm dicken

(1) Chem. News **31**, 133; **32**, 79; vgl. Jahresber. f. 1873, 1087 u. 1088. — (2) Chem. Soc. J. [2] **13**, 793. — (3) Bull. soc. industr. de Rouen in Am. Chemist **6**, 136. — (4) Iron, October 1875, 454 in Dingl. pol. J. **218**, 430.

Schicht von bituminösen Kohlen bedeckt (um das Verbrennen des Pechs zu verhindern) und dann in gewöhnlicher Weise gebrannt. Man bekommt 80 Proc. der Beschickung von Coaks, die von stahlgrauer Farbe und großer Härte sind. Diese Anthracitcoaks sind um 23 Proc. schwerer als Steinkohlencoaks, nehmen nur 1·5 bis 2 Proc. Wasser auf und verlangen sehr hohe Temperatur zur Verbrennung. Die Folge davon ist eine Concentration der Hitze im Verbrennungsraum und eine geringere Bildung von Kohlenoxyd in den höheren Ofenregionen. Versuche mit diesen Coaks führten bei Hochöfen und Kupolöfen zu sehr guten Resultaten.

J. W. Chalmers Harvey (1) analysirte einen *Anflug, der in einem unterirdischen Rauchgange* sich namentlich an den Mörtel zwischen den Steinen angesetzt hatte. Im Laufe von 5 Jahren war in dem Gange, der 50 Fuſs lang war, eine Schicht von 1/4 bis 1 Zoll Dicke entstanden. Die Incrustation besaſs bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung :

Unlösliche Substanz	28·39	Proc.
Eisenoxyd	2·91	„
Thonerde	6·10	„
Kalk	11·31	„
Magnesia	0·55	„
Schwefelsäure (SO_3)	33·14	„
Kali	6·47	„
Natron	0·52	„
Wasser	11·42	„
	100·79	Proc.

Offenbar war diese Substanz entstanden durch Absorption der schwefligen Säure aus dem Rauch durch den Kalk und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Das Kali, meint Harvey, stammt aus dem Brennmaterial und ist aus diesem verflüchtigt. Er glaubt, daſs vielleicht Kalkmörtel benutzt werden könnte, um die Bevölkerung vor der Wirkung der schwefligen Säure des Kohlenrauches zu schützen.

(1) Chem. News **22**, 252.

H. Vohl (1) lieferte eine Abhandlung über die Eigenschaften und die Zusammensetzung des *Petroleums*. Aus derselben mag hier nur erwähnt werden, dafs es kein Petroleum giebt, welches schwefelfrei ist. Man reinigt das Petroleum vom Schwefel durch Behandlung mit Säuren und Alkalien. Schwefelsäure wird namentlich von Petroleumsorten, welche reich an Paraffinöl sind, in reichlichen Mengen zurückgehalten. Solches Petroleum kann, in geschlossenen Räumen verbrannt, schädliche Verbrennungsproducte verbreiten. Man prüft ein Petroleum auf diese Verunreinigung am einfachsten, wenn man eine Probe desselben mit metallischem Natrium erwärmt. Ist Schwefel in irgend einer Form vorhanden, so überzieht sich das blanke Metall bald mit einer gelben Schicht von Schwefelnatrium, die man in Wasser lösen und nachweisen kann. Quantitativ bestimmt man den Schwefelgehalt, indem man Petroleum über glühenden Kalk destillirt und den Schwefelgehalt nachher als Baryumsulfat wiegt. Vohl fand in verschiedenen Petroleumsorten 0·300 bis 3·114 Proc. Schwefelsäure.

Aug. Wagner (2) spricht über den *Werth von Naphtalin und Petroleum als Ersatz für Cannelkohle* in Gasfabriken. Naphtalin in das Leuchtgas zu bringen hält Wagner für durchaus unrichtig. Seiner Ansicht nach sollte dieser Körper möglichst aus dem Gase entfernt, nicht aber zugesetzt werden. Ebenso hält Er alle die Vorschriften für werthlos, bei denen Petroleum mit Holz, Torf, Kohle u. s. w. gemischt destillirt wird. Hier tritt bei der trockenen Destillation der festen Stoffe stets Wasser auf, welches verdampfend das Petroleum mit sich reifst, ehe dasselbe vergast werden konnte. Petroleum wird nur dann rationell zur Gasbereitung benutzt, wenn es für sich vergast wird und dabei ist vor Allem auf hohe Temperatur der Retorten zu sehen. Petroleumgas für sich verlangt Brenner mit kleiner Oeffnung; sehr geeignet ist dasselbe zur Erhöhung der Leucht-

(1) Dingl. pol. J. **216**, 47. — (2) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt 1875, 1 in Dingl. pol. J. **216**, 250.

kraft von geringwerthigem Gase. Für einen Leuchtwerth von 136 kg Stearin ist nöthig

Gas	erhalten	aus	1	Centner	Petroleum
„	„	„	2·6	„	Boghead
„	„	„	4·8	„	Pankrasplatten
„	„	„	4·9	„	Falkenauer Kohle
„	„	„	12·5	„	Saarbrücker Kohle.

In Europa wird daher Petroleumgas stets theurer zu stehen kommen als Gas aus Boghead, Pankraz-Platten oder Falkenauer Kohle und der Preis von Gas aus Saarbrücker Kohlen wird wesentlich verringert durch die gleichzeitige Gewinnung von 8 Centn. Coaks aus den 12·5 Centn. Kohlen.

Derselbe (1) studirte den *Werth von Petroleum und Steinkohlentheer zur Gaserzeugung.* Er beobachtete, daſs Petroleum, welches bei 150° zu sieden begann, beim Durchleiten der unter 288° entweichenden Dämpfe durch ein glühendes, mit Bimssteinstücken gefülltes Porcellanrohr zu $^1/_3$ gasförmige, $^1/_3$ condensirbare Producte lieferte und zu $^1/_3$ in der Retorte als Rückstand blieb. Dieses Gas bestand aus 5·0 Vol.-Proc. Acetylen, 35·96 Vol.-Proc. schwerem und 59 Proc. leichtem Kohlenwasserstoff. Nach Wagner's Ansicht bildet sich zunächst bei der Zersetzung des Petroleums durch höhere Temperatur C_2H_4. Dieses zerfällt theilweise nach der Gleichung : $C_2H_4 = CH_4 + C$ und ein Theil von dem entstehenden Sumpfgas wieder nach der Gleichung : $(CH_4)_2 = C_2H_2 + 6H$. Petroleumäther liefert eine noch gröſsere Menge Gas, als das Petroleum. 1 g Petroleum lieferte 0·876 l Gas, 1 g Petroleumäther 0·916 l Gas. Steinkohlentheer läſst sich nach Wagner's Versuchen nicht zweckmäſsig auf Gas verarbeiten. Die besten Resultate erzielt man noch durch Vergasung des schweren Steinkohlentheeröles.

W. Gadd (2) construirte einen Apparat zum *Heizen von Dampfkesseln mit Petroleum.* Bei demselben wird das Petroleum unter einer dünnen Schicht Wasser durch eingeleiteten Dampf

(1) Bayerisches Industrie- u. Gewerbeblatt 1875, 48 in Dingl. pol. J. 217, 64. — (2) Iron, März 1875, 332 in Dingl. pol. J. 216, 310.

fein zertheilt in einem Gefäſse, durch dessen Boden mit Hülfe von durchlöcherten Kegeln Luft zur Verbrennung des Dampfes zuströmt. Näher auf die Construction einzugehen ist hier nicht der Ort.

Albrecht (1) bestimmte das *spec. Gewicht von Paraffin* in festem und geschmolzenem Zustande und kam zu folgenden Resultaten :

	Schmelzpunkt	Specifisches Gewicht		
		bei 17°	bei 55°	bei 60 bis 65°
Solaröl und Paraffin	38°	0·872	0·779	—
Secunda Paraffin	43	0·883	0·788	—
Secunda Preſsparaffin	43	0·889	0·785	—
Secunda Paraffin	46	0·887	—	0·781
Prima Preſsparaffin	47	0·900	—	0·775
" "	51	0·908	—	0·775
Hart-Paraffin	56	0·912	—	0·777

Paraffine dehnen sich also beim Schmelzen bedeutend aus. Ebenso beobachtete Albrecht, daſs Lösungen von Paraffin in Mineralöl ein geringeres spec. Gew. besitzen, als die Oele und das Paraffin für sich, daſs man also bei dem Streben in der Technik, Schmieröle mit möglichst hohem spec. Gew. zu bekommen, Paraffinöle suche, welche durch Krystallisation das Paraffin möglichst abgegeben haben.

L. Ramdohr (2) beschreibt einen *Misch- und Filtrirapparat zum Entfärben von Paraffin mittels pulverisirter Thierkohle.* Ohne Zeichnungen ist die Construction des Apparates nicht zu beschreiben.

N. Jazukowitsch (3) stellte Versuche an über die *Wirkung von Sauerstoff auf Steinkohle und Paraffin.* Die Gewichts-

(1) Zeitschr. f. Paraffin-Mineralöl-Braunkohlenindustrie 1875, 1 in Dingl. pol. J. **218**, 280. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 244. — (3) J. d. russ. chem. Ges. 1875, **7**, 260; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 768; Chem. Centr. 1875, 466.

zunahme, welche man häufig beim Trocknen von Steinkohle bei 120° beobachtet, rührt von der Aufnahme von Sauerstoff durch die Kohlenwasserstoffe der Kohle her; directe Versuche zeigten, dafs Kohlen sowohl wieParaffin, wenn sie bei 120° längere Zeit der Wirkung eines Luft- resp. Sauerstoffstromes ausgesetzt werden, Sauerstoff absorbiren.

Walter P. Jenney (1) fand, dafs Petroleum (41° B, Siedepunkt über 350° C.) bei einer Temperatur von 140° C. durch Luft mit oder ohne Zuhülfenahme von Bleiglätte, Kaliumpermanganat u. s. w. oxydirt wird. Er beobachtete die Bildung von braunen und schwarzen, in Petroleum nicht löslichen *asphaltartigen Massen*, für die Er die chemischen Formeln $C_{40}H_{42}O_5$, $C_{40}H_{40}O_5$, $C_{40}H_{38}O_5$ und $C_{40}H_{38}O_7$ angiebt. Bei der Bildung dieser Substanzen aus einander wird kein Wasser gebildet, sondern wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe treten aus dem Petroleum aus. Jenney glaubt, dafs bei der natürlichen Entstehung von Asphalt vielleicht ähnliche Processe verlaufen.

Martin (2) gewinnt *Leuchtgas aus Naphtalin und Petroleum* in folgender Weise. 100 Th. rohes Naphtalin werden auf 40 bis 50° erwärmt mit 5 bis 25 Proc. ihres Gewichtes an Petroleum gemischt und dieses Gemenge benutzt zum Imprägniren von Holz oder Torf, welche 12 bis 14 Proc. davon absorbiren. 1000 kg dieser Substanz liefern 380 bis 420 cbm reiches Gas und 250 bis 300 kg carbonisirte Torfcoaks. Das Gas hat eine Leuchtkraft von 7 bis 24 Kerzen bei einem stündlichen Verbrauch von 105 l. — Zum Ersatz von Cannel- oder Bogheadkohle mischt Martin 60 bis 70 kg der obigen Masse mit 30 bis 40 kg fetten Gaskohlen und 1 kg Kalk. Diese Substanzen werden zermahlen und mit 10 bis 12 Proc. Oel- oder Holztheer in Briquette-Maschinen geformt. 1000 kg dieser Composition liefern 420 bis 440 cbm Gas von 18 bis 20 Kerzen Leuchtkraft

(1) Am. Chemist **5**, 359. — (2) Aus „Le Gas" durch Journal für Gasbeleuchtung 1875, 27 in Dingl. pol. J. **216**, 462.

bei stündlichem Verbrauch von 105 l. In den Retorten bleiben Coaks, die für Haushaltungszwecke sich vorzüglich eignen.

C. O. Thompson (1) untersuchte das unter verschiedenen Verhältnissen *aus Gasoline hergestellte Leuchtgas.* Verdampft man Gasoline durch Erhitzen unter gleichzeitigem Zuströmen von Luft, so erhält man ein Gas, welches 70 Proc. Luft, 27 Proc. Kohlenwasserstoffe aus der Sumpfgasreihe, 1 Proc. ölbildendes Gas und 2 Proc. Wasserstoff enthält. Erlaubt man der Luft keinen Zutritt und erhitzt Gasoline auf über 400° F., so verflüchtigt sich dasselbe unter theilweiser Zersetzung. Die leichter flüchtigen Bestandtheile zersetzen sich am leichtesten, das aus dem Gase wieder verdickte Gasoline hat ein höheres spec. Gewicht, als die ursprüngliche Flüssigkeit und ist schwerer flüchtig. Gasoline von 0·642 spec. Gew. lieferte nach wiederholter Erhitzung auf 0° abgekühlt Flüssigkeiten von 0·654, 0·658, 0·668 spec. Gew. Von dem Gasoline waren 16 Proc. in Gase zersetzt, von den folgenden Flüssigkeiten nur 13 bis 10 Proc.

Lowe (2) gewinnt *Leuchtgas* und *Heizungsgas* nach folgender Methode. Anthracit wird in einem Cupolofen von 1·06 m Durchmesser und 0·9 bis 1·2 m Höhe zum Glühen gebracht und dann entweder ein Strahl von rohem Petroleum (Leuchtgas) oder ein solcher von überhitztem Wasserdampf (Heizungsgas) durch die Kohlen getrieben. Das Leuchtgas tritt aus dem Erzeuger noch in eine mit Steinen gefüllte erhitzte Kammer, in denen ein homogenes Gemisch der gasförmigen Körper hergestellt wird. 1260 l Petroleum und 1620 kg Anthracit lieferten 1975 cbm Gas.

J. J. Coleman (3) studirte die Wirkung von *starkem Druck und starker Abkühlung auf die gasförmigen Destillationsproducte bituminöser Schiefer.* Er fand, daſs diesem mit leuchtender Flamme brennenden Gase durch die angedeuteten Mittel die die Leuchtkraft bedingenden Substanzen entzogen werden

(1) Am. Chemist **6**, 11. — (2) Engineering and Mining J. 1875, Juli, 97 im Dingl. pol. J. **218**, 279. — (3) Chem. Soc. J. [2] **13**, 856.

können. Er erhielt aus dem Gase ein unangenehm riechendes Oel, das bei 16° das spec. Gew. 0·650 bis 0·691 besaſs, bei 30° begann zu sieden, bei 72° schon $^2/_3$ überdestilliren lieſs und unter 100° vollständig sich verflüchtigte. Das Oel eignet sich vorzüglich, um leuchtarmes Gas in seiner Leuchtkraft zu erhöhen.

F. (1) bespricht in einigen Notizen die Verwendung von *Fäcalmassen zur Fabrikation von Leuchtgas und Brennmaterial.* Die Darstellung von Leuchtgas aus Fäcalien wurde schon 1827 von Reimann in Berlin durchgeführt, fand aber keine Verbreitung als zu theuer. Der groſse Wassergehalt der Fäcalien muſs verdampft und nachher dem Gase wieder durch Condensation entzogen werden. Während Steinkohlen Coaks als Rückstand liefern, verlangen Fäcalmassen directe Heizung und Aufwendung von viel Brennmaterial. Sindermann will die Menge des Gases vermehren durch Zusatz von Eisendrehspänen zu dem Retorteninhalte. Die Mehrausbeute an Gas kann nur aus Wasserstoff (Zersetzung des Wassers durch Eisen) bestehen. Troschel (2) fand denn auch die Qualität des Gases viel geringer, als die des Steinkohlengases. Das Gaswasser solcher Leuchtgasfabriken enthält nur 0·5 Proc. Ammoniak, der Theer scheint nur geringen Werth zu besitzen. Petri (3) mischt die Fäcalien mit Torf oder Kohlengruſs und formt aus dem Gemenge Steine, die zum Brennen oder als Dünger dienen sollen. Er giebt an, daſs es Ihm jetzt gelungen, den eigentlichen Stinkstoff in den Massen zu erkennen und beseitigt denselben durch ein eigenthümliches Desinfectionsverfahren, bei dem nach Schädler ein Pulver (Torf, Kohlengruſs mit Gyps und Phenol) und eine Lösung (Chlorcalcium und Nitrobenzol) verwendet werden. Müller und Ziureck (4) fanden den Düngerwerth solcher Steine sehr gering, ebenso ist die Vermehrung des Brennwerthes des mit den Fäcalmassen versetzten Torfes oder Kohlengruſses kaum nennenswerth. F. hält das Auftreten von Petri für Reclame.

(1) Dingl. pol. J. **217**, 425, 520. — (2) J. f. Gasbeleuchtung 1875, 510. — (3) Dingl. pol. J. **218**, 258; Vierteljahrsschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1875, 496. — (4) Industrieblätter 1875, 106.

Kidd (1) hat einen *transportabelen Gaserzeugungsofen* construirt, in welchem durch einen über glühende Kohlen geleiteten Dampfstrahl ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure erzeugt wird, das direct zum Heizen und nach dem Carburiren zur Beleuchtung Anwendung finden kann.

Nach F. Capitaine (2) läfst sich zur Herstellung von *Kitt für Gasretorten* flüssiges Wasserglas nicht benutzen. Ein Gemisch von Thon und Wasserglaslösung erstarrt nach kurzer Zeit. Viel besser ist es, ätzende Alkalien oder Alkalicarbonate zu benutzen. 10 Proc. Aetznatron oder 20 Proc. calcinirte Soda in concentrirter Lösung dem Thon zugesetzt liefern einen Kitt, der beliebig lange sich aufbewahren läfst.

Buhe (3) spricht über die neueren Fortschritte der *Gasreinigung*. Namentlich die Entfernung von Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist bedeutend vervollkommnet. Man benutzt möglichst wenig Wasser zum Waschen des Gases, erzielt dadurch concentrirte Ammoniaklösungen, die zum Waschen des Gases wieder benutzt neben Ammoniak namentlich Kohlensäure absorbiren. Hierbei wird Schwefelwasserstoff aus dem Schwefelammonium ausgetrieben und tritt frei in das Gas. In diesem Zustande ist es leicht von den Gasreinigern zu absorbiren. Vielfach wird jetzt das Schwefelwasserstoffgas benutzt zur Bildung von Schwefelcalcium resp. Schwefelammonium, mit deren Hülfe die Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus dem Gase möglich ist. — Die Regenerirung der Reinigungsmasse geschieht jetzt häufig durch das Körting'sche Dampfstrahlgebläse im Reiniger selbst. — Die ursprünglich von Deike angegebene Eisenmischung hat sich in den Reinigern besser bewährt als die verschiedenen vorgeschlagenen Modificationen derselben.

Sugg (4) hat einen *Sparbrenner für Gas* construirt. Er

(1) Engineer, April 1875, 326 in Dingl. pol. J. **217**, 105. — (2) J. f. Gasbeleuchtung 1874, 779 in Dingl. pol. J. **215**, 186. — (3) J. f. Gasbeleuchtung 1875, 484 in Dingl. pol. J. **218**, 367. — (4) J. f. Gasbeleuchtung 1875, 361 in Dingl. pol. J. **217**, 106.

ging von der Idee aus, dafs die gröfste Leuchtkraft erzielt wird, wenn man das Gas unter möglichst geringem Druck aus einer weiten Oeffnung brennen läfst. Die Beseitigung oder Verminderung des in der Leitung befindlichen Druckes stellte sich Sugg zur Aufgabe. Ohne Abbildung ist die Construction nicht zu schildern.

F. Tieftrunk (1) theilt mit, dafs es dem Ingenieur Schülke (in Firma S. Elster Berlin) gelungen ist, durch Imprägniren von Geweben und Niederschlagen eines Materials in deren Zwischenräumen einen *gasdichten Stoff* herzustellen, der bei längerer Behandlung mit den bei —20° aus Leuchtgas abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen, mit Ammoniak und mit Schwefelkohlenstoff weder an Elasticität, noch an Widerstandskraft gegen Gas verloren hat. Tieftrunk beschreibt eine Lampe, bei der eine elastische Membran von solchem Stoffe als Druckregulator in Anwendung kommt.

O. Hallauer (2) benutzte ein Hirn'sches *Differentialluftthermometer* zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Dämpfe und der Temperatur von Heizgasen. Einen Auszug erlaubt die Abhandlung nicht.

H. Schwarz (3) benutzte zur Construction eines *Pyrometers* die verschiedene Ausdehnung von Stahl und von Messing beim Erhitzen. Ein schwach konischer, mit Scala versehener Stahlbolzen steckt in einem Messingring so, dafs genau das schmale Ende des Bolzens in den Messingring pafst. Beim Erwärmen sinkt der Bolzen in den Ring hinein und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Beim Erkalten bleibt der Konus in der tiefsten Stellung, so dafs auch nachträglich das Maximum der Temperatur constatirt werden kann.

E. Schering (4) verwendet *Glycerin zum Brennen*. Die Flamme mufs unmittelbar über der Flüssigkeit stehen, im Docht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 918 in Dingl. pol. J. **217**, 324. — (2) Bull. soc. industr. Mulh. 1874, 417 in Dingl. pol. J. **215**, 511. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 215. — (4) Pharmaceutische Zeitung in Dingl. pol. J. **215**, 287.

steigt das Glycerin nicht hoch. Die Flamme des Glycerins ist ein wenig gefärbt. Sie kann vorzüglich benutzt werden zu Flammenfärbungsversuchen. Versuche, um durch Zuführung von kohlenstoffreichen Substanzen die Flamme leuchtend zu machen, sind in Absicht. Der billige Preis und die Schwerflüchtigkeit also Ungefährlichkeit des Glycerins lassen seine Verwendung als Brennmaterial erwünscht erscheinen.

C. Ommeganck (1) benutzt die Eigenschaft des *Chloroforms*, an der Luft schwer zu brennen, *zum Auslöschen von brennendem Petroleum*. Er bringt auf das brennende Petroleum eine dünne Schicht von Chloroform und erreicht dadurch sofort ein Verlöschen der Flamme. Er schlägt vor, man sollte in Räumen, in denen größere Mengen von Petroleum aufbewahrt oder verarbeitet werden, stets ein geschlossenes Gefäß mit Chloroform haben, um im Nothfall die angedeutete Wirkung zu erzielen.

F. M. Barber (2) schlägt vor, *flüssige Kohlensäure* in den Schiffen aufzubewahren, um sie *zum Löschen von Feuer* zu verwenden. An einer geeigneten Stelle des Schiffsraumes werden Flaschen mit condensirter Kohlensäure aufgestellt, die mit Eisenröhren in Verbindung stehen, welche in jedem Raum des Schiffes in einem Hahne endigen. Die Flaschen sind aus Stahlblech hergestellt, welches in zahlreichen Windungen auf einander gewickelt und vernietet wird. Die Zwischenräume zwischen den Windungen sind mit Zinn gefüllt. W. N. Hill hat einen Apparat construirt, mit dem man in der Stunde 50 Pfund flüssige Kohlensäure für den Preis von 15 Cents pro Pfund herstellen kann.

(1) Am. Chemist 5, 292. — (2) Am. Chemist 5, 395.

Harze, Lacke, Firnisse.

Persoz (1) benutzt als *Maschinenschmiere* eine Lösung von verseiftem Fett in Mineralöl. 60 Th. schweres Paraffinöl, 60 Th. Harzöl, 60 Th. Talg und 8 Th. Oelsäure werden mit 15 Th. Aetzkalk, 6 Th. Natronlauge von 40° B. und Wasser behandelt. — Trossin schlägt als *metallische Maschinenschmiere* für Gegenstände, die hoher Temperatur ausgesetzt werden sollen, Legirungen von Blei, Zinn und Wismuth vor.

Nach einer Mittheilung der „Pharmaceutischen Zeitung" (2) soll in neuerer Zeit *Leinöl mit Leberthran gefälscht* werden. Um eine solche Fälschung zu erkennen, mischt man 10 g Oel mit 3 g käuflicher Salpetersäure durch Umrühren mit einem Glasstabe und läfst das Gemisch ruhig stehen zur Trennung von Oel und Säure. Reines Oel wird bei dieser Behandlung zuerst wassergrün, später schmutzig gelbgrün, während die Säure sich hellgelb färbt. Mit Leberthran gefälschtes Oel wird dunkelbraun bis schwarz, die Säure wird orangegelb bis gelbbraun.

Zur Bereitung der *Oelfarben zum Anstreichen der Fufsböden* (3) soll man Bleiweifs nicht verwenden, weil dieses den Anstrich zu weich macht. Selbst die Anwendung eines mit Bleiglätte gekochten Firnisses wird nicht gerathen; ein Firnifs, der mit Manganoxydulborat gekocht wurde, ist vorzuziehen. Die Farben sollen also nur Erdfarben sein. Um dem Anstrich Glanz zu verleihen, überziehe man denselben mit einer Lösung von 30 g Schellack in 125 g Spiritus (80 Proc.), der man 4 g Campher zugefügt und die man sodann filtrirt hat.

L. A. Mack (4) erfand eine *Oelcementfarbe* zum Anstreichen von Steinpappedachungen. Die fest gespannte Steindachpappe wird zwei Mal mit einer Lösung bestrichen, die man erhält durch Vermischen von 19 kg Oelcementfarbe mit 6 kg Leinölfirnifs. Auf den ersten Anstrich wird Sand aufgesiebt. Nach dem Trocknen wird der nicht gebundene Sand abgefegt und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 278 in Dingl. pol. J. **215**, 472. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 284. — (3) Wiederhold's Gewerbeblätter in Dingl. pol. J. **215**, 285. — (4) Dingl. pol. J. **215**, 286.

auf den fest haftenden der zweite Anstrich gebracht. Die Oelcementfarbe bereitet man durch Abreiben folgenden Gemisches in einem durch Kochen von 100 Th. Leinöl mit 5 Th. Braunstein, 10 Th. Schwefelblüthe und 20 Th. französischem Harz bereiteten Oelfirnifs : 2 Th. geschlämmter Graphit, 2 Th. Eisenmennige, 16 Th. Cement, 16 Th. Baryumsulfat und 6 Th. Bleioxyd. 19 kg dieser Farbe genügen für 100 Quadratmeter Dachfläche.

Einen *Firnifs für Messing- und Bronzearbeiten* (1), der diese Gegenstände wie vergoldet erscheinen läfst, gewinnt man durch Auflösung von 16 g Gummilack, 4 g Drachenblut, 1 g Curcumawurzel in 332 g Weingeist. Der mit einem Schwamm erzeugte dünne Ueberzug wird auf dem Metalle sofort über einem Kohlenfeuer getrocknet. Erst nach einiger Zeit wird der zuerst matt und blind erscheinende Anstrich glänzend.

Redman (2) wendet als *Schutzanstrich für Schiffsböden* folgende zwei nach einander aufzutragende Compositionen an. Der erste Anstrich kann nach dem Trocknen öfters wiederholt werden :

I.		II.	
Mennige	50 kg	Mennige	60 kg
Bleiweifs	30 „	Zinkweifs	30 „
Bleiglätte	10 „	Ocker	10 „
Zinkoxyd	20 „	Quecksilberchlorür	30 „
Leinöl	25 l	Leinöl	25 l
Terpentinöl	2·5 „	Terpentinöl	2·5 „

Als *Rostschutzfirnifs* (3) wendet Sterling ein Gemisch von Paraffinöl und Copalharz an, in welchem das Eisen unter erhöhtem Druck erhitzt wird. — Scott benutzt folgendes Gemisch : Kohlentheer 6 Gall., schwarzer Firnifs 3 Gall., Holztheeröl 2 Gall., japanesischer Leim 1 Gall., Mennig 28 Pfd., Portlandcement 14 Pfd., Arsenik 14 Pfd.

(1) Deutsche illustr. Gewerbeztg. 1874, 280 in Dingl. pol. J. 215, 185. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 1656 in Dingl. pol. J. 215, 377. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 179 in Dingl. pol. J. 215, 470.

Wagner (1) spricht über den *Japanischen Lack*. Der Lack wird bereitet aus dem Safte einer Sumachart (Rhus vernicifera), der vorzüglich in dem Districte von Yoshino gewonnen wird durch Herstellung von Einschnitten in die Rinde der Bäume. Der dickflüssige, an der Luft sich rasch dunkel färbende und mit einer Haut bedeckende Saft führt den Namen Urushi. Das in verschiedenen Monaten gesammelte Material hat verschiedenen Werth, am besten ist der bis Ende August gewonnene Lack. Ein gut gepflegter Baum liefert 375 g Saft und stirbt dann ab. Der Saft wird durch eine besondere Art von Papier filtrirt, die in Yoshino fabricirt wird. Nur die rothe Farbe (durch Zusatz von Zinnober erhalten) ist feurig, alle anderen Nuancen leiden unter der Nachdunkelung des Lacks an der Luft. Schwarzer Lack wird erzeugt durch tagelanges Rühren des Baumsaftes an der Luft, nachdem ihm eine bestimmte Menge Wasser zugesetzt wurde, das auf Eisenfeilspänen gestanden hat. Die Lacke, welche nach dem Erhärten abgeschliffen werden sollen, erhalten nur wenig Oel als Zusatz, andere aber werden bis zu $^1/_5$ mit Oel vermischt, das von der Pflanze Ye (Perilla ocimoides) stammt. Das Arbeiten mit dem Lack ist nicht ungefährlich, schon die Ausdünstungen des Saftes bringen schmerzhafte Hautausschläge hervor. Beim Arbeiten mit dem Lacke ist ein Einreiben der Hände und des Gesichts mit fettem Oele zu empfehlen. — In den zu lackirenden Gegenständen werden zunächst alle Spalten und Löcher mit Leinwand oder Baumwolle ausgestopft, die mit rasch erhärtendem Lack (Seshimelack aus den Zweigen der Rhus vernicifera gewonnen) getränkt sind. Sodann wird ein dünnes Zeug oder auch eine Lage des langfaserigen Yoshinopapiers mit Seshimelack aufgeklebt. Darauf folgt eine Schicht von Lack, die mit gebranntem Thonpulver gemischt ist. Das Erhärten geschieht stets an einem dunkelen feuchten Orte. Die nach 24 bis 48 Stunden erhärtete Schicht wird nun abgeschliffen mit einem weichen

(1) Wochenschrift des niederösterr. Gewerbevereins 1875, 113 in Dingl. pol. J. 218, 361, 452.

Steine, dann eine zweite Schicht von feinem Tripel und Lack aufgetragen, die nach dem Erhärten mit Holzkohle und Wasser glatt geschliffen wird. Auf die so grundirte Fläche kommt nun der eigentliche Lack. Zunächst einige Lagen weniger werthvollen Lacks, schliefslich der gefärbte beste Lack. Jede Lage wird nach dem Erhärten mit einer glatten Holzkohle und Wasser abgeschliffen. Zuletzt bringt man zur Erzeugung des Glanzes mit Hülfe eines Baumwollenbausches eine ungemein dünne Lage von Seshimelack auf den Gegenstand und polirt dieselbe nach dem Trocknen mit sehr feinem Pulver von Hirschhorn oder gebrannten Knochen, indem man nur die Finger- oder Handballen dabei benutzt. Näher auf die Herstellung verschiedener Farben, Decorationen u. s. w. einzugehen ist hier nicht der Ort.

Ueber denselben Gegenstand referirt Robertson (1), Consul in Kanagawa. Auch der Am. Chemist bringt eine Abhandlung über *chinesische Lacke* (2).

Zur *Befestigung von Kautschuk an Metall oder Holz* (3) wird die Flüssigkeit empfohlen, zu der Schellack, wenn man denselben in seinem 10fachen Gewichte starken Ammoniaks aufweicht, im Laufe von 3 bis 4 Wochen zerfliefst.

G. Bouchardat (4) kommt durch Studien über die *Producte der trockenen Destillation des Kautschuks* zu der Ansicht, dafs sämmtliche Destillationsproducte, so wie der Kautschuk selbst, Polymere von dem Isopren $C_{10}H_8$ sind.

R. Böttger (5) macht darauf aufmerksam, dafs als *Lösungsmittel für Guttapercha* Chloroform und namentlich Schwefelkohlenstoff zu empfehlen seien. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff gelingt bei mittlerer Temperatur am besten, wenn man die Guttapercha vorher zerkleinert. Eine solche nicht zu concentrirte Lösung klärt sich beim Stehen in kurzer Zeit so vollständig, dafs man ohne Anwendung eines Bleichmittels, durch

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 487. — (2) Am. Chemist **5**, 453. — (3) Polytechn. Notizblatt 1875, 16 in Dingl. pol. J. **215**, 185. — (4) Bull. soc. chim. [2] **24**, 108; Chem. News **32**, 146. — (5) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankfurt am Main 1872 bis 1873 in N. Rep. Pharm. **24**, 58.

Eintrocknen einer dünnen Schicht der Lösung, eine völlig ungefärbte Haut von Guttapercha erhält.

E. Willmarth (1) reinigt *Guttapercha* in der Weise, dafs Er das rohe Harz in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur löst und aus der filtrirten Lösung durch Schütteln mit Alkohol wieder fällt. Der Niederschlag wird getrocknet, bis er vollständig löslich ist in Chloroform.

A. v. Roretz (2) berichtet über die *Campherbereitung in Japan*. Der Laurus camphoratus ist der einzige in Japan zu diesem Zwecke benutzte Baum. Er ist im ganzen Reiche verbreitet, namentlich in der Provinz Tosa auf Sikok. Der Baum wird gefällt, zerkleinert und diese Stücke in Fässer gepackt, durch welche in primitiver Weise ein Strom von Wasserdampf geleitet wird. Auf dem nachher condensirten Wasser schwimmt der Campher und das etwa 25 Proc. des Destillats betragende Campheröl. Man prefst den Campher aus, trennt dadurch das Feste von dem Oel. Letzteres wird unter der Bezeichnung „shono abura" zur Speisung von Lampen verwendet, der Campher aber in der Regel in gröfseren Fabriken stärker geprefst und dann in den Handel gebracht.

H. Schwarz (3) benutzt *Chromleim als Kitt*. Eine Lösung von Gelatine, die etwa 5 bis 10 Proc. dieses Körpers enthält und der man auf je 5 Th. Gelatine 1 Th. Kaliumdichromat zugesetzt hat, eignet sich vorzüglich zum Kitten von Glasgegenständen. Am Licht wird der Kitt vollständig unlöslich. Auch zum Wasserdichtmachen von Geweben empfiehlt Schwarz diese Lösung.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei.

M. Paulet (4) macht darauf aufmerksam, dafs die *Conservirung von Holz mit Kupfervitriol* deshalb nicht sehr wirksam

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 409. — (2) Wochenschr. des niederösterr. Gewerbevereins 1875, 511; Dingl. pol. J. 219, 450. — (3) Dingl. pol. J. 218, 60. — (4) Compt. rend. 80, 28.

wäre, weil einerseits die Verbindungen von Kupfer mit den Albuminkörpern nicht ganz unlöslich in Wasser seien und weil andererseits diese Combinationen in kohlensäurehaltigem Wasser sich ziemlich leicht lösten. Er beobachtete, dafs längere Zeit in der Erde gelegene Schwellen keine Spur mehr von dem ursprünglich vorhandenen Kupfergehalte besafsen, dafs dagegen das Holz stark imprägnirt war mit Calciumcarbonat, welches offenbar aus Wässern niederfiel, weil ihm die zu einer Lösung erforderliche freie Kohlensäure durch jene Kupferverbindungen entzogen war. Von den Eisenbahnschienen geht auch Eisen in Lösung, tritt in das Holz ein und wird hier durch das Calciumcarbonat fixirt. Man findet also nach einiger Zeit das Kupfer der conservirten Schwellen durch Calciumcarbonat und Eisenoxyd ersetzt, Substanzen, welche die Zerstörung des Holzes nicht hindern.

Rottier (1) stellte Versuche an über die *Conservirung von Holz durch Kupfersalze*. Der Grund der verhältnifsmäfsig raschen Zerstörung von Holz, das mit Kupfervitriol imprägnirt wurde, liegt nach Ihm in der schnellen Entfernung des Kupfergehaltes durch kohlensäurehaltiges Wasser. In reinem Wasser bleibt der Kupfergehalt des Holzes constant. Durch Vermehrung des Kupfergehalts kann man das Holz dauerhafter machen. Man kann in das Holz eine gröfsere Menge von Kupfer einführen, wenn man dasselbe vorher mit Indigo oder Katechu imprägnirt. Mit Indigo blau gefärbtes Holz nimmt pro Gramm Holzsubstanz bis zu 0·0093 g Kupfervitriol auf; eine Lösung die man erhält durch Filtriren eines Gemisches von Katechulösung und Kupfervitriol oder Kupferacetat giebt an 1 g Holz 0·0140 bis 0·0460 g Kupfersalz ab. Diese katechuhaltige Lösung dringt aber sehr wenig in das Holz ein. Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat bis zur Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages, so kann man mit einer solchen Lösung bis zu 0·0730 g Kupfersulfat auf 1 g Holz ein-

(1) Instit. 1875, 52.

führen. Durch Erhitzen des mit Kupfervitriol getränkten Holzes wird dasselbe stark angegriffen und sehr leicht zersetzbar.

Lostal (1) *conservirt Holz*, indem Er dasselbe in einem grofsen Bassin mit ungelöschtem Kalk bedeckt und sodann mit Wasser übergiefst. Je nach der Gröfse und Stärke der einzelnen Stücke läfst Er das Holz so lange liegen, bis das Kalkwasser gehörig eingedrungen ist. Hölzer für Bergbau brauchen nur eine Woche hindurch auf diese Weise behandelt zu sein.

Zur *Holzconservirung* (2) schlägt Lyttle vor, die fertig geformten Stämme in Theeröl, dem etwas Schwefel zugesetzt ist, zu kochen, bis zum Erkalten in dem Oel zu lassen und sie schliefslich mit einem starken, mit Hülfe von Theer wasserdicht gemachten Papiere zu bedecken. — Brown pumpt die Luft aus dem Behälter, in welchem die Hölzer sich befinden und ersetzt dieselbe darauf durch ein Gemenge von Wasser und Kreide, das bis ins Innere des Holzes eindringen soll. — Blythe unterwirft frisch gefälltes Holz in dicht geschlossenen Gefäfsen unter einem Druck von mehreren Atmosphären der Wirkung von Wasser- und Kohlenwasserstoffdämpfen.

O. Krug (3) beschreibt einen Apparat zum *Conserviren von Holz mit Kreosotnatron*. Das geschnittene Holz wird in diesem Apparate mit der Lösung von Kreosotnatron anhaltend gekocht. Wenn die Lösung nur 10 bis 20 mm tief in das Holz eindringt, ist es doch schon so conservirt, dafs es 5 Jahre in Bergwerken dienen kann. Auch einfaches Uebergiefsen von Holz mit Kreosotöl reicht aus.

E. Pétion (4) *conservirt Holz*, indem Er es längere Zeit der Einwirkung von Rauch aussetzt und sodann mit einer Schicht von Theer oder Kalkmilch überzieht.

S. W. Moore (5) schildert ein von Weatherby angegebenes Verfahren der *Conservirung von Holz*. Das Holz wird

(1) Dingl. pol. J. **216**, 527. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 173 in Dingl. pol. J. **215**, 472. — (3) Zeitschr. f. Paraffin-Mineralöl-Braunkohlenindustrie in Dingl. pol. J. **216**, 370. — (4) Compt. rend. **80**, 961. — (5) Chem. News **31**, 75.

zunächst in einem Ofen bei einer Temperatur getrocknet, bei der es nicht allein das Wasser, sondern auch seinen Harzgehalt verliert. Sodann kommt es in Cylinder, in denen es unter starkem Druck der Wirkung einer Auflösung von Kalk und schwefliger Säure in Wasser ausgesetzt wird. Das Holz nimmt oberflächlich ein Kalksalz auf, das bald in Gyps übergeht. Die Poren des Holzes werden dadurch so geschlossen, dafs es keine Feuchtigkeit mehr aufnimmt und es ist zugleich durch den dünnen Gypsüberzug unverbrennlich geworden. Die Zusammensetzung des Holzes, das ein spec. Gew. von 0·3501 besitzt, ist folgende: Holzfaser 87·2 Proc., Wasser (bei 115° C.) 8·5 Proc., Asche 4·3 Proc.

E. Dieterich (1) stellt *Strohstoff für Papierfabriken* her, indem Er 500 kg Strohhäcksel mit einer Lauge, welche 75 kg Aetznatron, 7·5 kg grüne Seife, 15 kg Ammoniak (0·970 spec. Gew.) in 1000 bis 1500 l Wasser enthält, in einen Hadernkocher bringt, so viel Wasser zufügt, dafs der Raum im Inneren bis zu 80 Proc. gefüllt ist und unter 4 Atmosph. Druck 4 Stunden lang kocht. Nach dem Kochen wird das Stroh am besten in einem Holländer gewaschen, dann nach Zermahlung zu Halbzeug mit Mühlrädern zerquetscht, endlich mit 50 bis 60 kg Chlorkalk und 10 kg Schwefelsäure gebleicht. Nach dem Waschen und Auspressen ist der Stoff fertig. 325 kg trockener Stoff werden aus 500 kg Stroh erhalten.

Waifsnix und Specker (2) construirten eine Maschine zum *Schleifen und Sortiren von Holzstoff* zur Papierfabrikation. Diese Maschine, deren Construction sich durch Einfachheit von ähnlichen unterscheidet, näher zu beschreiben, ist ohne Abbildung nicht möglich.

J. Wiesner (3) studirte die Natur von *Flecken im Papier*. Rothe Punkte von 0·1 bis 0·3 mm Durchmesser erkannte Er als hervorgebracht durch mikroskopische Organismen. Er fand

(1) Dingl. pol. J. **216**, 175. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 81. — (3) Dingl. pol. J. **215**, 270.

Monas prodigiosa Ehrenberg (Bacteridium prodigiosum Schröter), also die Organismen, welche die blutenden Hostien u. s. w. roth färben. Die Monaskörperchen waren farblos, abgestorben, die rothe Farbe (Anilinfarbe) war von Pilzfäden aufgenommen. Wahrscheinlich verdanken diese Organismen ihre Entstehung dem Klebergehalte der zum Leimen des Papiers benutzten Stärke. — Braune Flecken von 1 bis 2 mm Durchmesser erkannte Er als aus eisenhaltigem Calciumcarbonat bestehend. — Wiesner (1) war genöthigt, Zweifel, welche Ruddel gegen Seine Angaben erhob, zurückzuweisen.

Aimé Girard (2) kommt durch *mikroskopische Studien über die Papierfaser* zu folgenden Aussprüchen : Die Zerkleinerung der Faser wird bei dem Ganzzeug bis auf eine Länge von 0·3 bis 1·5 mm gestrieben, keine vegetabilische Faser ist deshalb wohl zu kurz für die Papiermasse. Wesentlich ist aber die Dicke der Faser. Sie soll im Maximum 50 mal so lang als dick sein im feinvertheilten Zustande. Die Faser mufs elastisch sein und sich um sich selbst winden, nur dann ist ein richtiges Verfilzen möglich. Die Festigkeit der Faser hat nur geringen Einflufs auf die Güte des Papieres, beim Zerreifsen des Papieres werden die Fasern von einander getrennt, nicht zerrissen. Ausgehend von diesen Principien hat Girard die gebräuchlichen Fasern in 5 Classen eingetheilt : 1. Runde stark gerippte Fasern : Hanf und Leinen. 2. Runde, glatte, schwach gerippte Fasern : Espartogras, Jute, neuseeländischer Flachs, Zwergpalme, Hopfen, Zuckerrohr. 3. Celluloseartige Fasern : Strohzeug. 4. Flache Fasern : Baumwolle, chemisch bereitetes Holzzeug, Agave, Maulbeerbaum, Bambus. 5. Unvollkommene Fasern : Mechanisch bereitetes Holzzeug.

F. Sestini (3) verfolgte die Veränderung des Wassers während der *Röstung von Flachs*. In Flachsröstgruben in der

(1) Dingl. pol. J. **217**, 77. — (2) Compt. rend. **80**, 629; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 487; Chem. News **31**, 172. — (3) Landwirthsch. Versuchsstationen 1874, 441 in Dingl. pol. J. **216**, 88.

Romagna enthielt das Wasser auf Flachs, der am 12. August geerntet war :

Datum	Säuregehalt : 100 cbcm Wasser neutralisirte cbcm Normalnatronlauge	In 1 l Wasser gelöste Stoffe	In 100 g bei 100° getrockneter Rückstand	
			Stickstoff	Asche
		g	g	g
12. August	2·1	2·14	5·679	7·898
14. „	3·4	4·68	3·493	7·340
16. „	3·2	4·48	6·510	6·081
18. „	3·6	5·02	7·423	5·245
20. „	4·4	6·14	10·794	5·709

Erst am 20. August konnten Spuren von Schwefelwasserstoff erkannt werden. Zur Vermeidung des unangenehmen Geruches empfiehlt Sestini häufiges Entleeren der Gruben oder Versetzung des fauligen Inhaltes mit basischen Substanzen und Benutzung des Niederschlages als Dünger.

G. Witz (1) beobachtete, daſs die *Sporflecken auf bedruckter Baumwolle* eine saure Reaction besitzen, daſs deshalb in ihnen die mit der Appretur aufgetragene Ultramarinfärbung vernichtet ist. Zugleich fand Er, daſs an solchen Stücken, die mit Eisenmordant bedruckt sind, das Eisenoxyd in Oxydul übergeht, so daſs auch dadurch eine hellere Farbe der Baumwolle motivirt ist. Manganhyperoxyd und Chromsäuresalze enthaltende Farben sind diesem Verblassen nicht unterworfen. Zusatz von Glycerin zur Appretur vermehrt die Flecken. Daſs diese Erscheinungen durch Vegetation von Pilzen hervorgebracht werden, ist längst bekannt. Witz macht aber darauf aufmerksam, daſs das hier thätige Penicillium glaucum Mannit zu enthalten pflegt,

(1) Bull. de Rouen 1875, März, 48 in Dingl. pol. J. 217, 58.

dafs aber Mannit bei alkoholischer Gährung Wasserstoff liefere, der leicht die Desoxydation bewirken könne. Auch das verdünnte Glycerin liefere bei der Gährung Wasserstoff. Eine ganz ähnliche Erscheinung tritt ein, wenn degummirte Stücke feucht auf alte vermoderte Holzlatten gelegt werden. Witz will hier eine Lösung von Chlorkalk benutzen, um die Desoxydation zu vernichten und zugleich die Organismen zu tödten. Sicherer schützt man namentlich organische Farben, wenn man die Stücke feucht in eine Atmosphäre von Ammoniak bringt, oder wenn man sie durch eine verdünnte Kalklösung zieht, durch die die Säuren neutralisirt werden. Jedenfalls ist es gut ein Local für die Lagerung der Waaren zu wählen, das den Gährungserregern möglichst ungünstig ist.

J. A. Barral und Salvetat (1) beobachteten, dafs folgende Substanzen geeignet seien, um die *vegetabilische Faser neben der Wolle zu zerstören*, wenn man die Stoffe mit den Lösungen tränkt, an der Luft trocknet und sodann in einer Trockenkammer auf 140° erwärmt: Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Chloraluminium, Chlorzink, Chloreisen, Chlorkupfer, Chlorzinn, Kupfer-, Magnesium- und Eisennitrat, Zinn- und Aluminiumsulfat, Kaliumdisulfat, Chromalaun, Borsäure, Oxalsäure, saures Calciumphosphat. Die Wolle wird durch diese Substanzen nicht angegriffen. Die Wirkung derselben besteht darin, dafs sie der vegetabilischen Faser Wasser entziehen, eine Verkohlung beginnen lassen.

M. Märcker (2) untersuchte die *Zusammensetzung fabrikmäfsig gewaschener Wolle*. Gewaschene Wolle enthält 83 bis 85 Proc. Wollfaser, der Rest besteht namentlich aus Fett und hygroskopischer Feuchtigkeit. Der Gehalt an den beiden letzteren steht in umgekehrtem Verhältnifs zu einander, stark entfettete Wolle nimmt viel Feuchtigkeit auf. Der Fettgehalt der gewaschenen Wolle ist häufig nicht der für die Textilindustrie

(1) Compt. rend. 81, 1189. — (2) Biedermann's Centralbl. f. Agriculturchemie 1875, 357 in Dingl. pol. J. 216, 463.

erforderliche. Nur $^{2}/_{3}$ von den untersuchten Wollen waren normal entfettet, bei $^{1}/_{3}$ war die Entfettung ungenügend, bei einzelnen zu stark.

Zum Einschmalzen der Wolle wird unter der Bezeichnung *Mucyline* (1) folgendes Gemisch empfohlen : 9 kg Fettsäure, 9 kg Kaliseife, 5 kg Glycerin von 28° B., 10 g Zinksulfat und 25 kg Wasser. Fettsäure wird zunächst mit Glycerin gemischt, sodann Kaliseife zugesetzt. Diese Mischung verdünnt man mit 10 l Wasser von 80°, in welchem die 10 g Zinksulfat gelöst sind. Unter fortwährendem Kneten setzt man das übrige Wasser zu. 16 kg dieser Mischung verdünnt man mit 18 kg Wasser und erhält dann durch Filtration oder Decantiren eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·025, welche die Mucyline darstellt.

H. Gerard (2) gewinnt *Apparatine, ein neues Appreturmittel* für alle Arten von Geweben, indem Er 16 Th. Kartoffelstärke in 76 Th. Wasser unter stetem Umrühren eingiefst und sodann 8 Th. Potaschen- oder Sodalauge von 25° B. einträgt. Nach wenigen Augenblicken klärt sich die Flüssigkeit und wird bei fortwährendem Schlagen und Umrühren zu einem leimartigen Gelée.

J. J. Heilmann (3) spricht über *Haï-Thao, ein neues Appreturmittel*. Das Haï-Thao oder die Gelose wird aus einer in Cochinchina und auf Mauritius vorkommenden Alge gewonnen und kommt in Form von platten durchscheinenden, nicht gefärbten Fasern von 30 cm Länge in den Handel. Die Substanz ist geruchlos und geschmacklos, ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in siedendem Wasser, um beim Erkalten der Lösung als Gallerte sich abzuscheiden, die durch Kochen wieder gelöst wird. Die Gallerte hat keine Neigung zu gähren oder in Fäulnifs überzugehen, sie hält sich 8 Tage unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure löst sich der Körper auf, durch Wasser wird die Substanz wieder gefällt.

(1) Centralbl. f. Textilindustrie 1875, 88 in Dingl. pol. J. **216**, 372. — (2) Industrieblätter in Dingl. pol. J. **216**, 190. — (3) Bull. de Rouen 1875, 263 in Dingl. pol. J. **218**, 522.

Gegen Lösungen von Alkalien verhält sich das Haï-Thao wie gegen Wasser. In Weingeist ist dasselbe nicht löslich und wird in ihm undurchsichtig. Die heiße Lösung läßt sich zur Appretur von Baumwolle gebrauchen. 1 Th. Haï-Thao auf 300 Th. Wasser giebt eine Lösung, die eben als Appret zu wirken anfängt. 1 Th. Haï-Thao auf 100 Th. Wasser giebt schon eine deutliche Wirkung. Durch Zusatz von Ultramarin muß man die gelbe Färbung verdecken. Das Thao ist nur anzuwenden für feine Gewebe, denen man einen geschmeidigen kernigen Griff ertheilen will; Dextrin oder Kartoffelstärke zu ersetzen ist dasselbe nicht im Stande, wenn es sich um einen schweren steifen und billigen Appret handelt.

R. Böttger (1) giebt für die Darstellung von *Barytgrün* folgende Vorschrift. In ein geschmolzenes Gemenge von 2 Th. Aetzkali und 1 Th. Kaliumchlorat trägt man nach und nach 2 Th. fein gesiebten Braunstein ein. Die nach dem Erkalten pulverisirte Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die erhaltene grüne Lösung mit einer Lösung von Baryumnitrat versetzt. Den hierbei erhaltenen violetten Niederschlag von Baryummanganat wäscht man gehörig aus, trocknet ihn und erwärmt ihn sodann in einer Messing- oder Kupferschale unter stetem Umrühren, nachdem man ihn mit 0·5 bis 1 Th. Baryumhydrat versetzt hat, zur schwachen Rothgluth, bis die Farbe nach dem Erkalten rein grün erscheint. Nach Auswaschen mit kaltem Wasser wird das Pulver getrocknet.

Guignet's *Smaragdgrün* (2) erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Borsäure und 1 Th. Kaliumdichromat und Auswaschen der erkalteten Schmelze mit siedendem Wasser.

A. Casali (3) stellt *Chromgrün* dar durch Glühen eines innigen Gemenges von 1 Th. Kaliumdichromat mit 3 Th. ge-

(1) Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt am Main 1873 bis 1874; Dingl. pol. J. **216**, 189; **216**, 87; vgl. Jahresber. f. 1874, 1210. — (2) Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1873 bis 1874; Dingl. pol. J. **216**, 287. — (3) Gazz. chim. ital. in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 72; Dingl. pol. J. **215**, 287.

brannten Gyps und Auskochen der geglühten Masse mit verdünnter Salzsäure. Das auf der Faser leicht zu befestigende Grün bildet sich nach der Gleichung :



$$2\,K_2Cr_2O_7 + 2\,CaSO_4 = 2\,Cr_2O_3 + 2\,K_2SO_4 + 2\,CaO + 3\,O_2.$$

Lüssy (1) untersuchte ein *violettes Ultramarin* von der Wiener Ausstellung. Dieses selbst unter dem Mikroskop homogen erscheinende Pulver ist gegen Säuren und Alaunlösung unbeständig. Ammoniak und Natriumcarbonat sind ohne Wirkung auf das Präparat. Aetznatron entzieht dem violetten Ultramarin Schwefel und Kieselsäure und färbt es dabei blau. Um die hierbei auftretende Veränderung quantitativ verfolgen zu können, wurde das violette Ultramarin zuerst vollständig mit Wasser erschöpft, wobei dasselbe 12·85 Proc. Natriumsulfat verlor, ohne seine Farbe zu ändern. So gereinigt enthielt das violette Präparat :

Kieselsäure	47·23	
Schwefelsäure	1·88	
Thonerde	20·93	
Natron	19·28	
Kalk	1·97	
α-Schwefel	0·82	(durch HCl als H_2S austreibbar)
β-Schwefel	9·25	(als $BaSO_4$ im Rückstande bestimmt)
	100·86.	

100 Th. dieses violetten Ultramarins verloren durch Kochen mit Natronlauge 12·44 Proc. Kieselsäure und 0·62 Proc. Schwefel. Die dabei zurückbleibende blaue Masse hatte ganz die Zusammensetzung und zeigte das Verhalten des blauen Ultramarins.

E. Dollfus und F. Goppelsröder (2) stellten vergleichende Untersuchungen über *blaues, grünes und violettes Ultramarin* an. Die Analysen der benutzten Farben ergaben folgende Zahlen :

(1) Deutsch ch. Ges. Ber. 1875, 978; Dingl. pol. J. 217, 519. — (2) Bull. de Mulhouse 1875, Mai.

	Grün		Blau		Violett	
Silicium	17·968	Proc.	19·160	Proc.	20·440	Proc.
Aluminium	17·702	„	13·925	„	12·735	„
Natrium als Na_2O . .	10·487	„	10·088	„	11·110	„
Kalium	0·420	„	0·000	„	0·000	„
Schwefel als SO_3 . . .	0·292	„	0·500	„	0·877	„
Schwefel als SO_2 . . .	0·218	„	0·441	„	0·884	„
Schwefel als S_2O_2 . .	0·000	„	0·469	„	2·536	„
Schwefel als Na_2S . .	3·718	„	3·057	„	1·165	„
Freier Schwefel . . .	3·491	„	8·977	„	6·964	„
Natrium als Na_2 . . .	5·345	„	4·395	„	1·676	„
Sauerstoff	40·368	„	38·984	„	41·748	„
	99·994	„	99·996	„	100·085	„

Das Verhalten dieser drei Ultramarinarten gegen verschiedene Reagentien ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der die Zahlen hinter jeder Farbe den mehr oder weniger raschen Verlauf der Reaction andeutet. 0 bedeutet keine Reaction, 1 langsame Reaction, 2 ziemlich schnelle, 3 schnelle, 4 sehr schnelle Reaction :

	Grün		Blau		Violett	
Verdünnte Mineralsäuren	zersetzt (Rückst. gelatinös)	4	zersetzt (Rückst. gelatinös)	4	zersetzt (Rückst. pulverig)	2
Citronensäure in wässeriger Lösung	ebenso	2	ebenso	3	ebenso	3
Oxalsäure in wässeriger Lösung	ebenso Entwickelung v. H_2S	1	ebenso Entwickelung v. H_2S	1	ebenso Entwickelung von H_2S u. SO_2	4
Concentrirte Essigsäure	ebenso	1	—	0	ebenso	1
Kalte und verdünnte Alaunlösung	ebenso	1	—	0	—	0
Warme und concentrirte Alaunlösung	ebenso	4	zersetzt	2	zersetzt	1
Siedende Alaunlösung	ebenso	4	ebenso	3	ebenso	1
Lösung von ätzenden Alkalien, kalt und warm	—	0	—	0	färbt sich blau	1/2
Lösung von Bleiessig	—	0	—	0	—	0
Körper, welche auf nassem Wege reducirend wirken	—	0	—	0	—	0
Ozonatmosphäre	—	0	—	0	—	1/5
Körper, welche auf nassem Wege oxydirend wirken	—	0	—	0	—	0
Lösung von Silbernitrat (mit oder ohne Ammoniak)	—	0	färbt sich blaugrün	2	—	0

	Grün		Blau		Violett	
Brom mit Wasser und Salzsäure . . .	zersetzt	2	zersetzt	3	zersetzt	3
Concentrirte Salpetersäure	zersetzt	4	ebenso	4	ebenso	4
Dunkelrothgluth	färbt sich grünblau	3	—	0	färbt sich blau	4
Noch höhere Temperatur	entfärbt	3	entfärbt	3	entfärbt	3
Kohlenoxyd bei hoher Temperatur . .	—	0	—	0	färbt sich blau	
Wasserstoff bei hoher Temperatur . .	färbt sich gelbbraun	.	—	0	färbt sich blau	
Arsenige Säure bei mäfsiger Hitze . .	—	0	färbt sich grün		färbt sich grünblau	
Arsenige Säure bei starker Hitze . .	—	0	—	0	färbt sich hellblau	
Oxydirende Körper, trocken bei mäfsiger Hitze	färbt sich blau		—	0	färbt sich blau	
Oxydirende Körper, trocken bei starker Hitze	entfärbt		entfärbt		entfärbt	
Trockenes Chlor bei mäfsiger Hitze . .	färbt sich blau		färbt sich blauviolett		färbt sich rosa	
Trockenes Chlor bei starker Hitze . .	entfärbt		entfärbt		entfärbt	
Alkalische Körper bei hoher Temperatur	zersetzt		zersetzt		zersetzt	
Borax bei hoher Temperatur	—	0	—	0	färbt sich hellblau	

Grünes Ultramarin wird blau, wenn man es mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Gyps glüht. — Mit Natriumammoniumphosphat erhitzt wird das Grün zuerst blauviolett, dann blau, später grauweifs. Das Blau wird unter diesen Verhältnissen braungelb, später weifs beim Erkalten, beim Erwärmen wieder braungelb. Das Violett wird bei dieser Behandlung blau, dann gelb und grün, endlich weifs. — Mit Kieselsäure geglüht wird das Grün bläulich, eben so das Violett, das Blau bleibt unverändert. — Siedendes Wasser entzieht dem Blau und Grün nur Spuren von Gyps, das Violett giebt an Wasser viel Gyps ab. An eine Lösung von Natriumhyposulfit giebt das Violett fast 42 Proc. Gyps ab. In geschlossenen Röhren mit Wasser auf hohen Druck gebracht durch Erhitzen, werden die Ultramarine nicht in ihrer Farbe verändert, geben aber an das Wasser Alkalihydrate und Alkalisulfhydrate ab. — Durch Dämpfung werden die Ultramarinfarben nicht verändert, wenn nicht die Fixirmittel eine Veränderung dadurch erleiden. — In Bezug auf die Constitution der Ultramarine halten Dollfus und Goppelsröder die bisher vorliegenden Untersuchungen noch nicht für genügend zu einer endgültigen Entscheidung.

Das von Kletzinsky (1) *Sideringelb* genannte Präparat, welches man erhält durch Fällung einer Lösung von neutralem Kaliumchromat durch eine angesäuerte Lösung von Eisenchlorid, besteht nach Kayser (2) aus $Fe_2(CrO_4)_3$.

Brauner Ocker (3) wird gewonnen durch längeres Erhitzen eines Gemenges von 110 Th. gelbem Ocker und 5 Th. Kochsalz auf helle Rothgluth.

A. Schultz (4) lieferte eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der *Anwendung des Chroms in der Färberei und im Zeugdruck.*

Ueber die von Croissant und Bretonnière (5) erfun-

(1) Dingl. pol. J. 1873, **207**, 83. — (2) Dingl. pol. J. **216**, 287. — (3) Revue industrielle 1875, Juni, 212 in Dingl. pol. J. **219**, 87. — (4) Monit. scientif. [3] **5**, 452. — (5) Bull. soc. ind. de Mulhouse Oct. 1874, 465; Dingl. pol. J. **215**, 363, 561; Chem. News **31**, 75.

denen, schon im letzten Jahresberichte (1) erwähnten *Mercaptofarben* liegen jetzt eingehendere Schilderungen vor.

Jeanmaire (2) giebt die Vorschrift für ein *neues alkalisches Solidblau*. Er will die leichte Zersetzbarkeit der hydroschwefligs. Salze (3) vermeiden und wendet eine alkalische Lösung von Weinsäure an. Zu einem gewöhnlichen Solidblau giebt Er doppelt so viel Weinsäure, als es Eisensalz enthält und übersättigt sodann mit Natronlauge, bis die Flüssigkeit rein gelb gefärbt erscheint. Oder Er löst gewöhnlichen Indigo mit Hülfe von Natronlauge und weins. Eisenoxydul (oder Zinnoxydul) auf und druckt die mit hellblondem Dextrin verdickte Masse auf Baumwolle. Vor dem Druck nimmt Jeanmaire die Waare auf der Klotzmaschine durch verdünntes Glycerin (16 Th. Wasser, 1 bis 2 Th. Glycerin), oder durch ebenso verdünnten Glycerin-Arsenik, oder durch verdünntes Glycerin, dem Er pro Liter 25 g Zinnsalz zugesetzt hat. Nach dem Druck werden die Stücke den ganzen Tag in den Fluſs gehängt, oder am gleichen Tage durch verdünnte Schwefelsäure von 1·01 spec. Gew. genommen. Wenn Eisenchamois oder Mordants für die Garancinefärberei mit gedruckt sind, ist das Säurebad natürlich unzulässig. Bei Anwesenheit von Garancineroth muſs indessen der Weinsäurezusatz bedeutend vermehrt werden, damit man sicher ist, daſs das Roth ohne Verunreinigung durch Eisensalz in die Farbstoffe kommt. Ist Cachou unter den Nebenfarben, so muſs warm verhängt und nachher chromirt werden, für die Combination von Chromorange und Blau muſs dem Schwefelsäurebade ein Zusatz von Natriumsulfit oder Eisenoxydulsalz gegeben werden. — Das oben erwähnte Eisenoxydultartrat gewinnt Jeanmaire, indem Er 500 g Eisenchlorür, 1 kg Weinsäure und 50 g Zinnsalz (Reductionsmittel für etwa vorhandenes Eisenoxyd) in möglichst wenig Wasser auflöst. Oder Er fällt 1 kg Eisenchlorür mit 1·2 kg krystallisirter Soda, digerirt den

(1) Jahresber. f. 1874, 1216. — (2) Bull. de Mulhouse 1874, Sept., 436; Dingl. pol. J. 215, 77. — (3) Jahresber. f. 1873, 1114.

Niederschlag mit der wässerigen Lösung von 400 g krystallisirter Weinsäure, sammelt das hierbei sich bildende Eisenoxydultartrat und löst dasselbe unter Anwendung von weiteren 500 g Weinsäure.

G. Witz (1) hat bei Verwendung von Glycerin und Glycerinarsenik zum Präpariren von Baumwolle für *Solidblaudruck* ungünstige Resultate erzielt.

L. Wagner (2) färbt Baumwolle- oder Leinengarn *blau ohne Indigo* nach folgender Vorschrift. Die Garne werden mit Soda gekocht, nachher mit Salzsäure abgesäuert, gewaschen und getrocknet. Die so vorbereiteten Garne kommen in eine Farbflotte, welche in folgender Weise angesetzt wird : In 1/2 l Stärkezuckersyrup (Concentration ist nicht genau angegeben) werden 40 g Weizenstärke gekocht und noch warm mit 40 g Kaliumchromat gemischt. Mit dieser Lösung wird eine solche von 80 g salzs. Anilin und 13 g schwefels. Anilin in 1/2 l Stärkezuckersyrup gemischt. Endlich kommt zu dem Gemenge noch eine Lösung von 40 g Chlorkupfer und 13 g Kupfervitriol in 2 l Stärkezuckersyrup. In dieser Lösung bleibt das Garn 1 Stunde lang liegen, man hängt es sodann 4 bis 5 Stunden bei 30° in den feuchten Oxydationsraum, läfst es noch feucht 2 Stunden an einem kühlen Orte liegen und zieht es schliefslich 1/4 Stunde lang durch ein schwaches Kalkbad (auf 25 kg Garn 1 kg Kalk). Nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Soda und Seifenwasser ist die Färbung vollendet.

Bradford (3) schildert die *Fabrikation von Indigoextract*. Um das sogenannte saure Indigoextract zu gewinnen löst man 5 Pfd. bengalischen Indigo in 30 Pfd. Vitriolöl. Nach fünftägigem Stehen werden 40 Gallonen heifsen Wassers zugesetzt und die Lösung noch heifs durch Filz filtrirt. Die Lösung wird mit 40 Pfd. Kochsalz versetzt, damit 6 Tage digerirt und der dadurch entstandene Niederschlag als saures Extract gewonnen.

(1) Bull. de Rouen 1874, 337; Dingl. pol. J. **215**, 568. — (2) Bayer. Ind.- und Gewerbeblatt 1875, 151 in Dingl. pol. J. **217**, 157. — (3) Chem. News **31**, 29.

— Um reines Indigoextract herzustellen werden 100 Pfd. des sauren Extracts mit 12 Gallonen Wasser übergossen, sodann die Säure mit Sodalauge neutralisirt, endlich der Niederschlag auf einem Filter gesammelt.

P. Hubert (1) macht Mittheilung über die Zusammensetzung des käuflichen *Indigcarmins*. Das im Handel vorkommende Indigoextract ist der Niederschlag, der aus schwefels. Lösung durch Soda und Kochsalz gefällt ist. Um den Werth eines Präparates zu bestimmen, wird dasselbe bei 100° getrocknet, sodann eingeäschert. Nach Girardin hat man Einfaches, Doubel- und Tripelextract zu unterscheiden. Die mittlere Zusammensetzung derselben ist folgende :

	Wasser	Indigo	Salze
Einfaches Extract	89·0	4·96	5·7
Doubel Extract	85·0	10·20	4·8
Tripel Extract	73·7	12·40	13·9.

Hubert untersuchte einige solche Präparate in *Rheims* und fand :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser	84·5	89·7	82·65	91·15	88·6	87·2
Indigo	10·6	5·6	9·55	6·05	8·2	8·4
Salze	4·7	4·7	7·80	2·85	5·2	4·4.

Um sich ein sicheres Urtheil zu bilden mufs man indessen directe Färbeversuche machen. Man verwendet dazu eine Lösung, die 1 g Indigcarmin im Liter enthält. Die gefärbte Wolle sucht man nachher wieder zu entfärben durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche 0·5 g dieses Salzes im Liter enthält.

Gros-Renaud (2) giebt genaue praktische Vorschriften für die *Blaufärbung mit Hülfe* von *Hydrosulfiten*.

A. Schultz (3) giebt Nachträge zu Seiner im vorigen Jahre (4) erwähnten Abhandlung über das *Färben mit Indigo*.

(1) Monit. scientif. [3] 5, 80; Chem. News 31, 162. — (2) Monit. de la Teinture 17, Nr. 12 und 13 in Am. Chemist 5, 237; vgl. Jahresber. f. 1873, 1114. — (3) Monit. scientif. [3] 5, 77. — (4) Jahresber. f. 1874, 1207.

A. Schultz (1) lieferte eine gröfsere Abhandlung über die Geschichte, die Bereitung und die Verwendung von *Alizarin aus Krapp*.

A. Rosenstiehl (2) ergänzte Seine früheren (3) Untersuchungen über die Krappfarbstoffe durch *Färbversuche mit den isolirten Bestandtheilen des Krapps*. Zur Färbung mit Krapp ist eine Beize auf den Geweben zu benutzen, welche auf 4 Atome Aluminium 3 At. Calcium enthält. Den gewöhnlich üblichen Kreidezusatz zur Krappflotte ersetzte Rosenstiehl durch Anwendung einer Lösung von 1 g Calciumcarbonat in 1 l kohlensäurehaltigen Wassers. Das Pseudopurpurin färbt nur in reinem destillirtem Wasser, ein Zusatz der obigen Kalklösung schwächt die Farbflotte sofort und wenn ein Kalklack des Pseudopurpurins mit 1 At. Calcium sich bilden kann, scheidet sich dieser Farbstoff unlöslich ab. Unter gewöhnlichen Verhältnissen wirkt aber das Pseudopurpurin bei der Färbung nicht mit. Aus dem in den Farbflotten abgelagerten Lack stellt man, um den Verlust an Krappfarben zu vermeiden, durch Kochen mit verdünnter Säure das Garanceux dar, welches vorzugsweise Purpurin (aus Pseudopurpurin entstanden) enthält. Auch das Purpurinhydrat hat keine selbständige Bedeutung für die Krappfärberei. Nur Alizarin und Purpurin wirken und man kann durch Wirkung derselben in geeigneten Verhältnissen alle Nüancen erreichen, die man beim Färben mit Krapp beobachtet. Das Alizarin erfordert einen Kalkzusatz zu den Farbflotten, und zwar mufs so viel Kalk vorhanden sein, dafs Monocalciumalizarat sich bilden kann. Ueberschufs von Kalk wirkt schädlich, es entsteht ein sehr schwer löslicher blauvioletter Lack, der auf 1 Mol. Alizarin 2 Mol. Kalk enthält. Purpurin färbt schon in destillirtem Wasser, besser aber in kalkhaltiger Flotte; auch hier ist indessen ein Ueberschufs an Kalk zu vermeiden, auch hier darf nur 1 Mol. Purpurin auf 1 Mol. Kalk kommen. 256 Th.

(1) Monit. scientif. [3] 5, 910. — (2) Ann. chim. phys. [5] 4, 311; Bull. soc. chim. [2] 22, 153 und 204; Am. Chemist 6, 58; Dingl. pol. J. 216, 447. — (3) Jahresber. f. 1874, 1212.

Purpurin und 240 Th. Alizarin erfordern je 50 Th. Calciumcarbonat. Für die Gemische der Farbstoffe wendet man auf 250 Th. Farbstoffe 50 Th. Kalksalz an. Das Wasser des Doller in Mühlhausen hat nahezu den entsprechenden Kalkgehalt für Farbflotten von 0·250 g Farbstoff im Liter. Färbt man mit einem Gemenge von Alizarin und Purpurin in reinem Wasser, so wirkt vorzugsweise das Purpurin, arbeitet man mit kalkhaltigem Wasser, so tritt allmählich die Färbung durch Alizarin hervor. In der Menge des benutzten Kalkcarbonates hat man demnach ein Mittel, die verschiedensten Nuancen hervorzubringen. Die Purpurinnuancen verändern sich bei der Behandlung mit Seifelösung. Das Roth verliert seinen Violettstich, wird lebendiger, das Violett trübt sich und nimmt an Intensität ab. Purpurin wird durch Behandlung mit schwach alkalischem Wasser bei 200° im geschlossenen Gefäfse schneller zerstört, als das Alizarin. Man kann so Alizarin reinigen. Dieses Verhalten erklärt die Bildung des Pinkaffins aus Garancine bei Behandlung derselben mit Wasserdampf von 200°. Zur Trennung von Alizarin und Purpurin ist eine kalt gesättigte Alaunlösung nicht zu benutzen. Unter ihrer Einwirkung bildet das Purpurin eine lösliche und eine unlösliche Verbindung. Ebenso löst eine gesättigte Lösung von Natriumdicarbonat Alizarin und Purpurin, ist also zur quantitativen Trennung der beiden Farbstoffe nicht zu benutzen. Allerdings löst 1 l der gesättigten Natriumdicarbonatlösung nur 0·5 g Alizarin und 5 bis 6 g Purpurin.

E. Kopp (1) stellte Untersuchungen an über *türkischrothgefärbte Baumwolle.* Eine Analyse der Beizen auf geschönten und nicht geschönten türkischroth gefärbten Zeugen zeigte, dafs dieselben Thonerde und Kalk in dem Verhältnisse von $Al_2O_3 + 2CaO$ enthielten. Geschönte Zeuge enthielten aufserdem noch kleine Mengen von Zinnoxyd und von Kieselsäure. Zinnoxyd war in solcher Menge vorhanden, dafs $1 SnO_2$ auf $5 Al_2O_3$ und $10 CaO$ kam, die Kieselsäure hält Kopp für zufällig vorhanden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 979; Dingl. pol. J. 217, 343.

— Derselbe prüft *Olivenöl* auf seine Reinheit und Anwendbarkeit *in der Türkischrothfärberei*, indem Er in ein Reagens-Kelchglas 10 Vol. Oel und 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure giefst, einige Stückchen Kupferdraht zusetzt und sobald die Reaction zwischen Kupfer und Salpetersäure beginnt lebhaft zu werden, das Gemisch tüchtig mit Hülfe eines Glasstabes umrührt. Nach 5 Minuten haben Säure und Oel sich wieder von einander getrennt, jetzt wird ein zweites Mal tüchtig gemischt. Läfst man nun das Gemenge an einem kühlen Orte (12 bis 15°) ruhig stehen, so trennen sich die Schichten wieder von einander, nach kurzer Zeit aber beginnt die Elaïdinsäure zu krystallisiren und wird um so fester, erscheint um so weifser, je reiner das Oel ist.

A. Kielmeyer (1) schlägt folgende Methode vor zur Gewinnung eines *Orleansgelb für Baumwolle* : 13 kg Orleans werden mit 24 l (90 procentigem) Weingeist, 24 l kochendem Wasser und 12 l Natronlauge (1·1598 spec. Gew.) angerührt. Nach Stehen dieser Mischung in einem Kupferkessel während der Nacht wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mit 36 l kochendheifsem Wasser gewaschen und die vereinigten Auszüge mit 60 l Traganthschleim (35 g pro Liter) verdickt. Für hellere Nuancen versetzt Kielmeyer diese Farbe mit Thonerdenatron und Kreuzbeerenabsud.

Auf die in den Chemical News gebrachte Notiz (2), dafs die Firma Meister, Lucius und Brühning den von Coupier zuerst eingeschlagenen Weg zur Fabrikation von *arsenfreien Anilinfarben* (Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf ein Gemisch von Anilin und Nitrobenzol) nur zu einem Theil ihrer Präparate benutze, erklärt diese Firma (3), dafs Sie seit 1872 in Ihrer Fabrik gar keine Arsensäure mehr anwende, sondern alle Farben arsenfrei liefere.

Ch. Lauth (4) giebt folgende Vorschrift für das *Färben*

(1) Dingl. pol. J. **216**, 269. — (2) Chem. News **31**, 56. — (3) Ebendaselbst **31**, 83. — (4) Bull. de Mulhouse 1875, 422 in Dingl. pol. J. **218**, 354; vgl. Jahresber. f. 1873, 1116.

von Wolle mit Methylgrün. Die Wolle wird in einer Lösung von 3 g Natriumhyposulfit in 600 g Wasser 1/4 Stunde lang gekocht, dann das Bad mit 2 g Schwefelsäure versetzt. Die Wolle nimmt hierbei den abgeschiedenen Schwefel auf. Eine gröfsere Menge von Natriumhyposulfit schädigt die Wolle und die Reinheit der Färbung. Metallgefäfse sind hier durchaus nicht anzuwenden, weil in ihnen die geschwefelte Wolle sich dunkel färbt. Das Färben der Wolle geschieht direct in einer wässerigen Lösung des Methylgrüns, wenn die Nuance blaugrün werden soll. Will man eine gelbere Nuance erzielen, so bringt man die Wolle zuerst in ein Pikrinsäurebad, das auf 600 g Wasser 0·07 g Pikrinsäure und 0·6 g Zinkacetat enthält. Nach der Gelbfärbung bringt man in dieselbe Flotte Natriumacetat und 0·2 g krystallisirtes Methylgrün und färbt aus. Lauth beobachtete, dafs nur der in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche Schwefel als Beize wirken könne. Wenn die obige Wolle mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wird, ist sie doch gebeizt; eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bewirkt die Beizung nicht.

A. Dupuy (1) erzeugt direct *Methylviolett auf der Baumwollenfaser.* Eine Lösung von neutralem oder besser schwach basischem chlors. Methylanilin, welche 3 bis 4 Proc. dieses Salzes enthält, wird verdickt, auf das Gewebe gebracht und dann bei 35 bis 40° in dem nicht sehr feuchten Oxydationsraum verhängt. Nach 8 bis 10 Tagen ist das Violett gebildet. Schon in 2 bis 3 Tagen gelingt das, wenn man der Druckfarbe 0·25 bis 0·5 Proc. von rothem Blutlaugensalz zusetzt. Das Methylviolett hat die Eigenschaft des *Violett-Poirier*, es ist gegen siedendes Wasser nicht echt, verträgt aber Behandlung mit kaltem Wasser und mit einem lauwarmen Seifenbade.

In einem Vortrage, welchen Ch. Lauth (2) über die *Anilinfarbenindustrie* hielt, erwähnt Er folgende Reactionen, welche

(1) Bull. de Mulhouse 1875, 373 in Dingl. pol. J. 218, 264. — (2) Monit. scientif. [3] 5, 851.

zeigen, dafs das vom Rosanilin sich ableitende Violett (Violett Hofmann) nicht identisch ist mit dem aus Methylanilin dargestellten (Violett de Paris). Eine Lösung von Violett de Paris in Wasser wird nicht verändert durch Zusatz eines Tropfens Essigsäure, während das Violett Hofmann sofort blau wird. Eine langsame Erhitzung auf 110 bis 170° verändert während zwei Stunden das Violett Hofmann vollständig, während das Violett de Paris kaum eine Aenderung erleidet. Das Violett de Paris wird durch Erwärmen auf 150 bis 160° bei Gegenwart von Toluidin und Kaliumacetat vorübergehend blau und dann ganz vernichtet; mit angesäuertem Alkohol giebt es unter diesen Umständen einen grünen Farbstoff. Violett Hofmann giebt so behandelt eine beständige blaue Farbe.

S. Cabot (1) spricht Seine Ansicht über die Constitution des *Anilinschwarz* dahin aus, dafs Er dasselbe für die Combination einer grünen sauerstofffreien Base mit einer rothgefärbten sauerstoffhaltigen Säure hält. Diese Säure hat die Eigenschaft mit dem Indigo gemeinschaftlich in alkalischer Lösung leicht entfärbt werden zu können, durch die oxydirende Wirkung der Luft aber wieder gefärbt zu werden. Cabot schlägt vor, an Stelle des Kaliumchlorates Natriumchlorat bei der Herstellung von Anilinschwarz zu benutzen, weil dieses Salz löslicher sei, also in concentrirteren Lösungen angewendet werden könnte, ohne durch Krystallisation zu schaden.

C. F. Brandt (2) schreibt über *das Nachgrünen des Anilinschwarz*. Die Grünfärbung von Anilinschwarz während des Lagerns ist bedingt durch einen Säuregehalt der Farbe. Man kann die Wirkung der Säuren abschwächen, wenn man concentrirte Lösungen von Anilinchlorat zum Anilinschwarz anwendet. Namentlich bei Benutzung von reinem Anilinöl ist eine bedeutende Concentration der Lösung geboten, weil die Salze von reinem Anilin ein Blauschwarz entstehen lassen, das sehr zum

(1) Am. Chemist 6, 202. — (2) Bull. de Rouen 1874, 252 in Dingl. pol. J. 215, 458.

Grünwerden neigt. Man soll die Waare nach dem Sodabade stark chloriren, bis das Schwarz einen Braunstich bekommt, dann ist es sehr dauerhaft.

J. J. Coquillion (1) beobachtete, daſs man *Anilinschwarz* ohne Hülfe eines Metallsalzes allein durch die Wirkung des Sauerstoffes auf ein Anilinsalz erhalten könne, wenn man eine concentrirte Lösung des Salzes der Wirkung von zwei Bunsen'schen Elementen aussetze und hierbei Platin oder Kohle als positiven Pol benutze. Das Platin oder die Kohle überziehen sich mit einer Schicht von Anilinschwarz, wenn man Anilinsulfat anwendet; ähnlich verhält sich das Acetat. Nitrat und Chlorhydrat geben weniger entschiedene, Tartrat gar kein Resultat.

A. Rosenstiehl (2) macht darauf aufmerksam, daſs diese Methode der Erzeugung von *Anilinschwarz* keine praktische Anwendung finden könne, daſs sie nur theorisch interessant sei, weil sie zeige, daſs man durch den activen Sauerstoff dasselbe erreichen könne, wie durch den Sauerstoff des Kaliumchlorates auch ohne Mitwirkung eines Metallsalzes.

Als *Beize für Orange neben Anilinschwarz* verwendet A. Kielmeyer (3) folgende Mischung : 11·2 kg Baryumnitrat und 2·2 kg Natriumacetat werden in 7·8 l siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit 4·2 dunkelgebrannter Stärke verdickt, endlich zu dem lauwarmen Gemisch 1·9 kg Natronlauge von 1·2605 spec. Gew. gesetzt. Das zum Ueberwalzen der bedruckten Gewebe bestimmte Anilinschwarz darf keine Weinsäure enthalten, wenigstens wenn das Fixirungsbad ganz oder theilweise aus Ammoniak besteht. Das entstehende Ammoniumtartrat löst sonst das Blei auf und nach dem Passiren durch das Chrombad erscheint das Orange matt.

G. Witz (4) beobachtete, daſs *Anilinschwarz* durch die Wirkung von Säure und Kaliumpermanganat zerstört wird ohne

(1) Compt. rend. **81**, 408. — (2) Ebendaselbst, 1257. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 361. — (4) Bull. de Rouen 1874, 100 in Dingl. pol. J. **215**, 164.

die Faser zu beschädigen. Eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure (1·0614 spec. Gew.) und einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat färbt das Anilinschwarz zuerst grün, dann braun. Bringt man das Zeug nun in eine Oxalsäurelösung, so verschwindet die Färbung. Auch eine abwechselnde Behandlung mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat ist geeignet, das Anilinschwarz namentlich an einzelnen Stellen des Gewebes zu beseitigen.

R. Böttger (1) weist auf ein vielleicht technisch verwerthbares *Verhalten der Anilinfarben gegen Infusorienerde* hin. Wenn man die alkoholische Lösung einer Anilinfarbe mit einer hinreichenden Menge von Infusorienerde schüttelt, das Gemisch mit etwas Wasser versetzt und dann auf dem Filter mit Wasser wäscht, so bleibt alle Anilinfarbe in der Infusorienerde zurück.

De Laire (2) giebt folgenden Weg an, um *in Wasser lösliche blaue Farbstoffe* zu erhalten. Die secundären aromatischen Monamine, wie Diphenylamin, β-Ditoluylamin, α- und β-Phenyltoluylamin, oder Gemische von diesen Aminen mit α-Ditoluylamin, ferner die tertiären gemischten Monamine, wie Methyldiphenylamin, Aethyldiphenylamin, β-Methylditoluylamin oder Gemische dieser tertiären Amine mit den oben genannten secundären, werden mit Schwefelsäure von 66° einige Stunden auf 100 bis 160° erwärmt, indem man auf 1 Molekül der Amine 1 bis 4 Moleküle Schwefelsäure anwendet. Die Sulfoverbindungen werden nachher mit Oxalsäure gemischt auf 110 bis 115° erwärmt, bis das Gemisch blau geworden ist. Es löst sich dann in Wasser und kann direct zur Färberei Anwendung finden. Beim Erhitzen der Amine mit Schwefelsäure und Oxalsäure erhält man dieselben blauen Farbstoffe, aber von weniger großer Reinheit.

Caspers (3) schlägt folgenden Weg zum *Reinigen des Anthracens* ein. Das ausgepreßte Anthracen wird mit seinem

(1) Jahresber. des physikalischen Vereins in Frankfurt am Main (1872 bis 1873) in N. Rep. Pharm. **24**, 562. — (2) Monit. scientif. [3] **5**, 91. — (3) Dingl. pol. J. **216**, 94.

gleichen Gewichte Paraffinöl bei 12 bis 15° gemischt. Bei dieser Temperatur löst sich wenig Anthracen, dagegen viel von den Verunreinigungen. Das abgesetzte Anthracen wird nach der Entfernung der Lösung wiederholt mit leichtem Paraffinöl ausgezogen bei einer höchstens 15° erreichenden Temperatur. Das schliefslich mit Methylalkohol gewaschene, geprefste Anthracen wird bei 100° getrocknet und enthält von 85 bis 90 Proc. Anthracen, das bei 190° schmilzt. — Eine weitere Reinigung geschieht durch Erhitzen des Anthracens auf 205°. Es resultirt dabei eine dunkelgrüne krystallisirte Masse von 95 bis 97 Proc. Gehalt. Durch Sublimation erhält man daraus reines Anthracen. Enthält das Anthracen Chrysen, Pyren u. s. w., also bei höheren Graden schmelzende Beimengungen, so erhitzt man das Rohanthracen mit Paraffinöl auf eine solche Temperatur, dafs das Anthracen sich löst, das Chrysen u. s. w. nicht. Man zieht die Lösung ab und läfst durch Abkühlung derselben auf 15° das Anthracen krystallisiren.

P. Römer (1) bespricht die Anwendung von *künstlichem Alizarin in der Türkischrothfärberei*. Die Baumwollengarne werden wie gewöhnlich mit Oel gebeizt, nachher aber kommt das Garn nicht in ein Tanninbad, sondern direct in Thonerdebeize. 50 kg Alaun und 15 kg krystallisirte Soda werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 5° B. verdünnt. In dieser Flüssigkeit bleibt die Baumwolle 1 Tag lang und kommt sodann in die Farbflotte, welche neben Alizarin Tannin enthält und zwar auf 100 kg Garn 1 kg Tannin. Wenn das Wasser der Flotte nicht reich an Kalk ist, setzt man Kreide zu und zwar auf je 100 kg Garn 200 g Kreide. Die Färbung mufs sehr langsam verlaufen, man setzt dieselbe kalt an und erwärmt so langsam, dafs erst nach zwei Stunden das Sieden beginnt, das man dann noch eine Stunde andauern läfst. Schliefslich wird direct rosirt mit Marseiller Seife und Orleans. Nur Rosa verlangt Behandlung mit Zinnsalz.

(1) Reimann's Färberztg. in Dingl. pol. J. 217, 158.

R. Wagner (1) lieferte eine Zusammenstellung der im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Methoden der Darstellung von *Resorcin und dessen gefärbten Derivaten.*

Binschedler und Busch (2) machen Mittheilung über die *Färberei mit Fluorescein und Eosin.* Das gereinigte Fluorescein färbt Seide aus essigs. Lösung schön gelb. Taucht man die gefärbte Seide in Bromwasser, so verwandelt sich das Fluorescein in Eosin und dadurch wird die gelbe Nuance roth. Je länger man das Bromwasser einwirken läfst, um so rothblauer wird der Farbenton, schliefslich aber wird der Farbstoff vernichtet. Durch vorsichtiges Bromiren kann man auf demselben Seidenstrange alle Nuancen vom reinen Fluoresceïngelb bis zum blauesten Eosinroth erzeugen.

H. Dépierre (3) schreibt über die *Anwendung des Eosins in der Färberei.* Das Eosin kommt in den Handel als rothbraunes Pulver mit metallischem Reflex. Die wässerige Lösung ist fluorescirend, gelbrosa durchscheinend und grün im reflectirten Lichte. 1000 Th. Wasser lösen in der Kälte 400, in der Wärme 454 Th. Eosin, die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen Bromgeruch. 11 Th. Weingeist lösen in der Kälte 1 Th. Eosin. Die Lösung von 0·004 g Eosin im Liter Wasser ist noch schön rosa gefärbt, selbst eine Lösung von 0·001 g im Liter zeigt den Dichroïsmus noch deutlich. Das Eosin ist das Kaliumsalz einer Verbindung, die durch Zusatz von Säuren als rothorangefarbener Niederschlag gefällt wird, nur Essigsäure löst diesen Körper mit Rosafarbe. Mit den löslichen Metallsalzen giebt das Eosin gefärbte Lacke. Namentlich schön roth sind die Lacke mit Zinn, Aluminium, Blei. Zink giebt einen gelbrothen, Quecksilber und Silber violette, Kupfer einen rothbraunen Lack. Diese Lacke lösen sich leicht in kalkhaltigem Wasser. Das Eosin

(1) Deutsche Industriestg. 1875, 488; Chem. Centr. 1875, 825; Dingl. pol. J. **216**, 517. — (2) Chem. News **32**, 198; Am. Chemist **6**, 225; Monit. scientif. [3] **5**, 974; Chem. Centr. 1875, 743. — (3) Bull. de Rouen 1875, 268; Reimann's Färberztg. 1875, 298; Deutsche Industriestg. 1875, 415; Am. Chemist **6**, 217.

färbt Seide, Wolle und sonstige animalische Stoffe direct, den gelben Reflex zeigt besonders Seide und auch diese vorzugsweise bei hellen Tönen. In der Kälte färbt Eosin lebhafter als wenn die Farbflotte erwärmt wird. Eine Farbe, die nur 1 g per Liter Eosin enthält, giebt beim Druck noch schönes Rosa. Man braucht zum Druck von Seide und Wolle die wässerige Lösung nur mit Gummi zuverdicken, um dann mit den gewöhnlichen Operationen drucken zu können. Auf Baumwolle befestigt man das Eosin am besten in der Weise, daſs man auf das gelatinirte Gewebe mit Gummi verdickte Eosinlösung aufdruckt, der man drei Mal das Gewicht des Eosins an Tannin zugesetzt hat und durch Dämpfen fixirt. Leider ist diese Farbe nicht lichtächt. Sehr schöne Resultate bekommt man auch, wenn man ein Gewebe mit Eosingummilösung überzieht und dann durch ein Metallbad, z. B. eine Lösung von Bleiacetat nimmt.

Das Boston Journal of chemistry (1) giebt folgende Vorschriften für *bunte Tinten*. *Grün* : 2 Th. Kupferacetat, 1 Th. Kaliumcarbonat, 8 Th. Wasser. Man kocht ein, bis die Flüssigkeit halb verdampft ist und filtrirt. *Blau* : 3 Th. Berlinerblau, 1 Th. Oxalsäure, 30 Th. Wasser. Zu der Lösung fügt man 1 Th. Gummi. *Gelb* : 1 Th. Auripigment ist mit 4 Th. dicken Gummiwassers abzureiben. *Roth* : 4 Grain Carmin werden bei gelinder Wärme in 1 Ounce wässerigen Ammoniaks gelöst und zu der Lösung 6 Grain Gummi gegeben. *Gold* : Goldschaum wird mit Honig fein zerrieben, dann ausgewaschen und in Gummiwasser supendirt. Ebenso wird Silberschaum behandelt. *Schwarz* : 3 Th. Galläpfelpulver, 2 Th. Eisenvitriol, 2 Th. Gummi, 24 Th. Wasser. *Weiſs* : Zink- oder Bleiweiſs werden mit Wasser abgerieben.

C. H. Viedt (2) giebt Vorschriften für die Bereitung von *Gold- und Silbertinten*. Am besten verwendet man Pulver der edlen Metalle, für Gold wird vielfach unächtes Blattgold oder

(1) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 704. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 567; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 266.

Mussivgold, Jodblei, angewandt. Die Abfälle von der Goldschlägerarbeit werden mit Honig zu einem dünnen Brei angerieben und zwar so sorgfältig wie möglich. Sodann werden diese Mischungen mit alkalihaltigem Wasser ausgekocht, wenn nöthig mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure gebeizt. 1 Th. dieser Blattmetalle wird endlich mit 3 bis 4 Th. einer Flüssigkeit angerieben, welche 1 Th. weifses Gummi arabicum, 4 Th. Wasser und 1 Th. Kaliwasserglas enthält. Goldtinte läfst sich verdünnter anwenden, als Silbertinte. Vor dem Gebrauch mufs man die Tinte gut umschütteln. Stahlfedern sind zu benutzen. Die Schriftzüge erhalten gröfsere Schönheit durch Reiben mit dem Polirstahl.

C. H. Viedt (1) lieferte eine ausführliche Arbeit über *schwarze Tinten*, die einen kurzen Auszug nicht gestattet.

Thos. Garside (2) gelang es, die Schrift *eines durch Seewasser unleserlich gewordenen Briefes wieder hervorzurufen*, indem Er den Brief mit einer Lösung von Rhodankalium befeuchtete und dann den Dämpfen von Salzsäure aussetzte. Es gelang so, die als Eisenoxyd auf dem Papier haftenden Schriftzüge blutroth hervortreten zu lassen.

Die Gebr. Jacobsen in Berlin (3) erfanden *Copirtintenstifte*, mit denen auf Papier Schriftzüge wie mit Bleistift hervorgebracht werden können, die aber beim Befeuchten mit Wasser violett erscheinen und in diesem Zustande auf anderes Papier übertragen werden können. (Die Füllung der Stifte besteht nach C. H. Viedt (4) aus einem Gemisch von Graphit, löslichem Anilinviolett und Kaolin oder Gummi.)

Jacobsen (5) verwendet *Anilinschwarz zum Zeichnen von Waaren*. Er benutzt zwei Lösungen. Die erste enthält 8·52 g krystallisirten Kupferchlorids, 10·65 g Natriumchlorat und 5·35 g Chlorammonium in 60 g Wasser; die zweite 20 g salzs. Anilin in 30 g Wasser. Der letzten Lösung werden 20 g einer con-

(1) Dingl. pol. J. **216**, 453 u. 532; **217**, 73 u. 146. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **5**, 1006. — (3) Dingl. pol. J. **215**, 190. — (4) Dingl. pol. J. **216**, 96. — (5) Monit. scientif. [3] **5**, 338; Pharm. J. Trans. [3] **5**, 912.

centrirten Gummilösung (1 Th. Gummi in 2 Th. Wasser gelöst) und 10 g Glycerin zugefügt. Die beiden Lösungen werden erst unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt. Das Schwarz ruft man am zweckmäfsigsten rasch hervor durch Dämpfen der frischen Schrift.

Nach H. Schwarz (1) verwendet man jetzt zum *Copiren von Zeichnungen* Papier, das mit einem Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Eisenoxydoxalat getränkt ist. Durch Belichtung wird in diesem Papier das Eisenoxydoxalat zu Eisenoxydulsalz desoxydirt und dieses giebt mit dem rothen Blutlaugensalz eine blaue Färbung. Linearzeichnungen, die man auf das präparirte Papier vor der Beleuchtung bringt, erscheinen nach derselben in weifsen Linien auf blauem Grunde, die durch einfaches Waschen mit Wasser fixirt werden. Die Lösung wird nach folgender Vorschrift gewonnen : 31·7 g rothes Blutlaugensalz werden zu 500 cbcm in Wasser gelöst. Ferner wird aus 50 cbcm einer Eisenchloridlösung, die in diesem Volum 2·8 g Eisen enthält, das Oxyd mit Ammoniak gefällt, dieser Niederschlag mit 9·45 g krystallisirter Oxalsäure zu 500 cbcm in Wasser gelöst. 300 cbcm der Eisenlösung werden mit 100 cbcm der Blutlaugensalzlösung gemischt und dieses im Dunkeln zu behandelnde Gemenge zur Tränkung von Papier benutzt.

In Bezug auf die Bereitung und Aufbewahrung von *bunten Druckfarben* (2) wird bemerkt, dafs die Farben stets vor dem Vermischen mit Firnifs fein zerrieben werden müssen. Einige Farben, wie Weifs, Gelb, Braun, Ultramarin erhalten dabei einen kleinen Wasserzusatz, andere, wie Münchener Lack, Indigo, Carmin, Pariserblau werden mit Spiritus abgerieben. Aether ist nur bei sehr harten Farben angezeigt. Bensin ist nicht zu verwenden. Zu den zerriebenen Farben setzt man dünnflüssigen Firnifs portionsweise zu und mischt denselben jedes Mal sehr innig mit der Farbe. Um die Mischung schliefslich dickflüssig

(1) Dingl. pol. J. **212**, 61. — (2) Aus Lithographer in Lithographia 1874, 145; Dingl. pol. J. **216**, 90.

zu machen verreibt man sie zuletzt mit Schmalz, Butter, Seife u. s. w., die man ebenfalls mit warmem Firnifs abgerieben hat. Zum Aufbewahren eignen sich Steingutgefäfse besser als solche von Metall. Man übergiefst die Farbe in dem Gefäfse mit einer dünnen Firnifsschicht, welche die Luft abhält, überbindet auch die Gefäfse zu gleichem Zwecke mit Papier.

J. M. Johnsons and Sons (1) schildern folgende Methode für *buntfarbigen Druck*, welcher für die Herstellung von einfachen Zeichnungen mit scharfen Farbengrenzen, z. B. für den Druck von Landkarten, bestimmt ist. Die Zeichnung wird auf ein Messingblech übertragen und dieses genau nach den Farben in Theile zerschnitten. Nach diesen Blechformen werden nun 12 mm dicke Farbplatten genau copirt, diese mosaikartig zusammengelegt, durch einen Rahmen zusammengehalten und zum Drucken benutzt, indem man das zu bedruckende Papier mit Terpentinöl befeuchtet.

Guichard (2) wendet für *Bedrucken mit Oelfarbe* folgende Gemische an. Für gröbere Sachen (Wachstuch, Wagentücher u. s. w.) löst Er 1 Th. Bienenwachs und 1 Th. Colophonium in 13 Th. fettem Firnifs und 5 Th. Terpentinöl. Mit diesem Gemenge mischt Er die in Leinöl abgeriebenen Farben. — Für das Bedrucken feinerer Stoffe setzt Er den mit Leinöl abgeriebenen Farbstoff zu dem Gemische von 1 Th. gekochtem und dickgebranntem Leinöl, 1 Th. halbgekochtem, gut trocknendem Leinöl, 0·020 Th. weifsem Wachs und 1·980 Th. Terpentinöl. Die Oelfarbe mufs hier die Consistenz eines dünnen Syrups besitzen.

C. H. Viedt (3) benutzt als *Nufsbaumbeize für helle Hölzer* eine Lösung von gleichen Gewichtstheilen Natriummanganat und Bittersalz in der 20- bis 30fachen Menge Wassers von etwa 50°. Je weniger Wasser man anwendet, um so dunkler die Nuance, je heifser die Lösung aufgestrichen wird, um so

(1) Dingl. pol. J. **215**, 94. — (2) Publication industrielle **22**, 416 in Dingl. pol. J. **216**, 376. — (3) Dingl. pol. J. **217**, 336.

tiefer zieht die Beize in das Holz ein. Nach dem Beizen wäscht man vor dem Lackiren mit einem ungefärbten Firniſs das entstandene Natriumsulfat aus, das sonst später auswittert.

Nach E. Lauber (1) wird eine gute *schwarze Beize auf Holz* dargestellt, indem man Blauholzextract in heiſsem Wasser löst, bis die Lösung 10° B. besitzt, 5 l dieser Lösung mit 2·5 l holzessigs. Eisen von 11° B. und 0·5 l Essigsäure von 2° B. mischt und das Gemenge eine Viertelstunde kocht. Diese Beize kann warm und kalt angewendet werden. Zur Verwendung in der Kälte muſs man sie etwas mit Wasser verdünnen.

Für die *Braunfärbung von Glacéleder* (2) werden folgende Bäder empfohlen. Für Lichtbraun auf 175 l Wasser 3 kg Erlenrinde, 1 kg Fisetholz, 250 g Gelbholz, 80 g Fernambuk, 40 g Blauholz. Für Mittelbraun auf 165 l Wasser 2 kg Gelbholz, 1 kg Fisetholz, 500 g Bablah, 250 g Quercitron, 250 g Fernambuk, 125 g Blauholz. Für Dunkelbraun auf 195 l Wasser 2 kg Fisetholz, 500 g Gelbholz, 250 g Quercitron, 1·25 g Fernambuk, 875 g Blauholz und Indigcarminlösung nach Bedarf. Auch Anilinfarben können zur Erzeugung gewisser Nuancen Anwendung finden. Weinsäure und Zinnlösung werden als Beize des Leders empfohlen. Als Abdunkler wird Alaun für helle Töne, Eisenvitriol für Dunkelbraun, Kupfervitriol für bläuliche Töne, Zinkvitriol für rothe Töne in Anwendung gebracht.

Photographie.

H. Vogel (3) theilte Beobachtungen mit über abnorme *Wirkung mancher Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten.* Die Wirkung von Farbstoffen kann ver-

(1) Gewerbebl. aus Württemberg 1874, 486 in Dingl. pol. J. **215**, 94. — (2) Der Gerber 1875, Nr. 16 und 17 in Dingl. pol. J. **218**, 530. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 95; Chem. Centr. 1875, 178.

schieden sein, je nach der Natur des angewandten Silbersalzes. Naphtalinroth z. B. veranlaſst zum Bromsilber gesetzt sehr kräftige Gelbempfindlichkeit, stärker noch wirkt dasselbe auf Chlorsilber. Fuchsin übt eine ähnliche Wirkung aus auf Bromsilber, auf Chlorsilber indessen bewirkt es nur eine schwache Gelbempfindlichkeit, dagegen steigert es die Empfindlichkeit des Chlorsilbers für Violett sehr bedeutend. Auch farblose Körper können die Empfindlichkeit der Silbersalze für gefärbte Strahlen verändern. Morphin steigert bei Jodbromsilber die Intensität der Wirkung von Blau und Violett, namentlich aber von Grün. Bei Bromsilber verhält sich Morphin ganz indifferent. Pyrogallussäure wirkt ähnlich auf Bromjodsilber und nicht auf Bromsilber. Vogel bemerkt, daſs man nur richtige Resultate bei Wiederholung Seiner Versuche erzielen könne, wenn man auf die Natur des Farbstoffes, welcher dem Collodium zugesetzt wird, genau achtet. Der Farbstoff muſs das Licht optisch absorbiren, für welches er das Collodium empfindlich machen soll. Er muſs freies Brom oder Jod chemisch binden, endlich darf er Silbernitrat nicht verändern, weil er sonst die Präparation der Platten stören würde. So z. B. genügt das sogenannte Nachtblau den Bedingungen 1 und 3, der Bedingung 2 aber nur schlecht und daher übt es keine Wirkung aus auf die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze.

Um jede Spur von Natriumhyposulfit aus *Photographieen* zu entfernen, schlägt Newton (1) vor, dem ersten Waschwasser eine kleine Menge Bleiacetat oder Bleinitrat zuzusetzen. Er verwendet folgende Bäder bei der Herstellung der Photographieen. Silberbad : 480 Th. Wasser, 40 Silbernitrat, 20 Ammoniumnitrat, 5 Bleinitrat. Das Bad wird durch Ammoniak alkalisch gemacht, das gesilberte Papier wird zehn Minuten lang der Wirkung von Ammoniakdämpfen ausgesetzt. Nach dem Drucken kommt das Bild in das Essigsäurebad, welches 320 Th. Wasser auf 1 Essigsäure enthält. Nachdem das Bild drei Mal mit

(1) Photogr. Archiv 1875, 82 in Dingl. pol. J. 216, 525.

Wasser gewaschen ist, kommt es in das Tonbad : 1000 Th. Wasser, 1 Chlorgold, 3 Magnesiumcarbonat, 2 gesättigte Boraxlösung, 2 Brechweinstein, 32 gesättigtes Kalkwasser. Darauf wird das Bild in das Fixirungsbad gebracht, welches in 8 Th. Wasser 1 Natriumhyposulfit enthält. Bei den nun folgenden Wässern wird zuerst eine Lösung von 1 Th. Bleiacetat und 2 Th. Essigsäure in 160 Th. Wasser angewandt, nachher wird mit reinem Wasser gewaschen. Im vierten Waschwasser war kein Natron mehr zu entdecken. Von verschiedenen Seiten wird die Güte des Newton'schen Verfahrens bestätigt.

H. Diamond (1) empfiehlt folgendes *Copirverfahren für Photographieen ohne Silbersalze*. Gutes gewöhnliches, am besten mit Gelatine geleimtes Papier taucht man in eine Lösung von 14 Th. Urannitrat und 2 Th. Kupfernitrat in 100 Th. Wasser. Das getrocknete Papier wird unter dem Negativ belichtet. Sodann wird das Bild entwickelt durch Eintauchen in eine Lösung von 1 Th. rothem Blutlaugensalz in 40 Th. Wasser. Fixirt wird das Bild durch Waschen mit Wasser. Durch Chlorplatin erhält das rothbraune Bild einen warmschwarzen Ton.

Van Tenac (2) construirte eine *Oellampe für photographische Zwecke*. Der Brenner derselben ist so eingerichtet, dafs unmittelbar auf die Innenseite der Flamme ein Sauerstoffstrom geführt wird. Die Flamme ist allerdings nicht so chemisch wirksam, wie das Magnesiumlicht, bietet aber wegen ihrer Billigkeit und grofsen Gleichförmigkeit der Beleuchtung viele Vortheile namentlich für das Copiren der Photographieen, bei dem das Licht nicht so rasch zu wirken hat. Eine Lösung von Naphtalin in hochsiedendem Petroleum wird dem Oel als Füllmaterial vorgezogen.

J. Leipold (3) schildert folgendes Verfahren für *Photogalvanographie*. Auf einer Glasplatte läfst man eine Schicht von folgender Mischung trocknen : 15 g Leim werden in 90 g

(1) Photogr. Archiv 1875, 119 in Dingl. pol. J. **217**, 159. — (2) Photogr. Correspondenz 1875, 18; Dingl. pol. J. **216**, 93. — (3) Photogr. Archiv 1874, 216 in Dingl. pol. J. **215**, 525.

Wasser gelöst, 2 g Kaliumdichromat in 45 g Wasser, 1 g Silbernitrat in 45 g Wasser, $^1/_2$ g Jodkalium in 30 g Wasser. Das mit 8 Tropfen Eisessig versetzte Gemisch wird durch Leinen filtrirt. Das Trocknen geschieht bei 36° in $3^1/_2$ bis 4 Stunden. Nachdem die Platte einige Stunden im Dunkeln der Luft ausgesetzt war, wird sie unter dem transparenten Positiv in zerstreutem Tageslicht exponirt. Das Belichten währt 3 bis 5 Stunden. Das Bild wird sodann entwickelt durch Behandlung der Platte mit einem Gemisch von 15 Th. Wasser und 1 Th. Alkohol. Die Wirkung dieses Gemisches läfst man langsam sein, man nimmt das Bild öfter aus der Lösung und trocknet mit Fliefspapier, um den Leim nicht zu sehr aufquellen zu lassen. Schliefslich wird zum vollständigen Entfernen des nicht fixirten Chromsalzes im Wasserbade erwärmt. Nach dem Trocknen formt man das Relief ab in einer Mischung von 425 g Wallrath, 200 g Stearinsäure, 170 g Wachs, 70 g Asphalt und 70 g Graphit. Die Behandlung dieser Form im Kupferbade ist die gewöhnliche

Mineralogie.

Allgemeines; Topographie.

Ein Anonymus, T. A. R. (1), publicirt mehrere Artikel voll berechtigter Klagen über den Zustand der *mineralogischen Nomenclatur*. Dielben werden von J. D. Dana (2) beantwortet.

C. Zerrenner (3) giebt eine nähere Eintheilung und Terminologie der *Krystallschalen*.

C. Doelter (4) stellt ein Verzeichnifs der am *Monzoniberge* vorkommenden Mineralien auf, F. Babanek (5) ein solches für die *Pribramer* Erzgänge.

Elemente.

N. v. Kokscharow (6) berechnet aus zahlreichen genauen Messungen das Axenverhältnifs des *Schwefels*: Hauptaxe zu Makrodiagonale zu Brachydiagonale wie 1 : 0·525378 : 0·427179. — G. vom Rath (7) erweitert Seine Mittheilungen (8) über

(1) Chem. News **31**, 107; **32**, 15. — (2) Chem. News **31**, 160. — (3) Min. Mitth. 1875, 85; Jahrb. Min. 1875, 652. — (4) Min. Mitth. 1875, 181. — (5) Min. Mitth. 1875, 75. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. **20**, 292. — (7) Pogg. Ann. **155**, 41; Jahrb. Min. 1875, 748. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1186.

die Zwillingsgesetze des *Schwefels*. — A. Arzruni (1) beschreibt die *Schwefellager* von Kchiuta im Daghestan, Kaukasien. Der Schwefel bildet bis 4 m mächtige Linsen und Nester, von Gyps umgeben, der seinerseits von Kalk und Mergel umlagert wird.

C. v. Hauer und C. John (2) untersuchten mehrere Proben *Graphit* von Rottenmann, Steiermark. Dieselben ergaben 86·0, 27·4 und 26·5 Proc. Asche, beziehungsweise 14·0, 72·6 und 73·5 Proc. Kohlenstoff. Bei anderen Proben (3) desselben Fundorts wurden auch die näheren Bestandtheile der Asche und der Schwefelgehalt bestimmt.

	X [1])	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	S
1.	32·5	21·50	1·75	7·50	1·25	0·31
2.	60·9	27·50	5·00	25·50	2·50	0·24
3.	73·8	39·50	4·00	6·75	2·25	0·38
4.	58·2	38·50	11·50	5·75	2·50	Spur
5.	24·9	17·00	3·50	3·25	Spur	0·22
6.	60·0	39·50	7·24	11·75	1·50	0·38
7.	31·0	21·50	3·50	4·25	1·25	Spur

1) Gesammtgehalt an Asche.

S. Kern (4) analysirte zwei Proben *Graphit* von der Stepanovskygrube, Sibirien.

C	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO MgO	X [1])	S	Summe
36·06	37·72	4·02	17·80	1·20	3·20	Spur	100
33·20	43·20	3·05	15·42	1·06	4·03	0·04	100.

1) Flüchtige Stoffe.

V. v. Zepharovich (5) bestimmte an *Arsen*krystallen von Joachimsthal (einfache Rhomboëder und Zwillinge) den Rhomboëderwinkel aus 33 Messungen zu 85°6′. Bei der chemischen Untersuchung fand J. V. Janovsky 90·9 Proc. As neben Ni, Fe und Sb im derben Arsen, 96 Proc. As in den Kryställchen.

(1) Jahrb. Min. 1875, 50. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. **25**, 159. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. **25**, 161. — (4) Chem. News **32**, 229. — (5) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **71**, 272; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 243; Jahrb. Min. 1875, 196.

H. Laspeyres (1) publicirt ausführliche Messungen an künstlichen *Antimon*krystallen, welche früher (2) schon der Gegenstand einer vorläufigen Mittheilung gewesen waren.

F. Posepny (3) beschreibt das Vorkommen des gediegenen *Goldes* von Verespatak. — A. H. Church (4) analysirte *Gold* von Ladock, Cornwall.

Au	Ag	Fe	X[1])	Summe
92·34	6·06	Spur	1·60	100.

[1]) SiO_2 und Verlust.

Derselbe (5) fand drahtförmiges *Silber* von Huel Herland, Cornwall, zusammengesetzt aus :

Ag	Fe	Summe	Spec. Gew.
99·05	0·59	99·64	10·38.

Das Eisen ist vermuthlich wenigstens theilweise auf etwas beigemengtes FeS_2 zu beziehen. Die Abwesenheit von Cu und Au wurde ausdrücklich constatirt.

Nach F. Sandberger (6) ist ein Brauneisenstein, theilweise in Pseudomorphosen nach Eisenkies, aus Mexiko *platin*haltig. — Daubrée (7) veröffentlicht Untersuchungen über das muthmaßliche Muttergestein des *Platins*, zunächst desjenigen aus dem Ural. Die Studien G. Rose's und Le Play's hatten die enge Verknüpfung des Metalls mit Serpentin und Chromeisen theils bewiesen, theils wahrscheinlich gemacht; neue Funde weisen auf ein Gestein hin, das Diallag (8), vorwaltend Olivin, Serpentin in Adern und Chromeisen enthält. Einmal fand sich auf einem solchen Gestein (A) ein schwacher Hauch von Platin, der aber auch von einer mechanischen Reibung zwischen Platin und Gestein herrühren kann, „wie ein Bleistiftstrich auf Papier". In der anderen Probe (B) war Platin

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 574; Jahrb. Min. 1876, 430. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 281.— (3) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 97; Jahrb. Min. 1876, 650. — (4) Chem. News 31, 153. — (5) Chem. News 31, 153. — (6) Jahrb. Min. 1875, 625. — (7) Compt. rend. 80, 707; Jahrb. Min. 1875, 540. — (8) Nach einer späteren Notiz Des Cloizeaux' vielmehr Salit. Compt. rend. 80, 785; Jahrb. Min. 1875, 395.

in unvollkommenen Krystallen mit Chromeisen, welches theilweise auch krystallisirt war, enthalten.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 [1])	MgO	CaO	X [2])	Summe
A.	47·60	3·00	7·60	26·00	11·30	4·80	99·80.

[1]) Als FeO vorhanden. — [2]) Glühverlust.

	In N_2O_5 unlöslich		In N_2O_5 löslich						
	X [1])	Y [2])	Al_2O_3 Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	H_2O [3])	H_2O [4])	Summe
B.	38·6	0·6	19·2 [5])	26·2	0·3	0·1	4·0	10·7	99·7.

[1]) Weifser Rückstand, fast nur SiO_2. — [2]) Chromeisen. — [3]) Bei 120°. — [4]) Bei Rothgluth. — [5]) Fast nur FeO, als Fe_2O_3 bestimmt.

Daubrée macht auf die Uebereinstimmung aufmerksam, welche diese Gesteine mit gewissen Meteoriten, so namentlich dem von Chassigny zeigen. Ferner neigt Er, im Hinblicke auf Seine unten citirten Experimente, zu der Ansicht, dafs Platin, Eisen und Chrom ursprünglich metallisch vorhanden waren, und dafs später unter dem Einflusse einer ungenügenden Oxydation bei erhöhter Temperatur sich Chrom ganz, Eisen theilweise oxydirten. Experimente, welche die Richtigkeit dieser Annahme stützen sollten, ergaben insofern ein negatives Resultat, als eine Legirung von Platin, Eisen und Chrom sich zwar durch theilweise Oxydation in eine eisenärmere Legirung verwandelte, wobei sich aber *kein Chromeisen* bildete.

Derselbe (1) untersuchte die Ursache des polaren Magnetismus gewisser *Eisenplatine* durch synthetische Versuche. Er fand, dafs das Auftreten des polaren Magnetismus an einen gewissen Procentsatz des Eisens gebunden ist. So ergab eine durch Schmelzung erhaltene Legirung von 16·87 Proc. Fe und 83·05 Proc. Pt (Summe 99·92, spec. Gew. = 15·70) einen stark polaren Stab, während 99 Fe, 75 Fe und 50 Fe mit entsprechenden Mengen Pt geschmolzen zwar magnetische, aber keine polaren Proben lieferten, wie umgekehrt aus den Analysen der natürlichen Eisenplatine hervorgeht, dafs nur die an Fe reicheren Proben Magnetismus besitzen. Die Abhängigkeit der Eigenschaft

(1) Compt. rend. 80, 526.

vom Eisengehalt wurde ferner dadurch constatirt, daſs durch das Umschmelzen, bei welchem nachweisbar einiges Eisen verbrennt, anderes oxydirt, sich der Magnetismus der natürlichen Eisenplatine vermindert. Den Einfluſs des Erdmagnetismus auf die Annahme des polaren Zustandes von Seiten geeigneter Eisenplatinlegirungen bewies Daubrée dadurch, daſs die Pole eines stabförmigen Guſsstückes, welches nach dem magnetischen Meridiane orientirt war, sich denen einer Magnetnadel entsprechend anordneten. — H. Sainte-Claire Deville (1) erörtert einige Punkte der Daubrée'schen Arbeit auf Grund von Experimenten, welche Er gemeinschaftlich mit Debray anstellte. Gleichzeitig wendet Er sich gegen die Angabe von A. Breithaupt, nach welchem Eisenplatin mit 14 bis 19 Proc. Eisen bekannt sei, mit der Behauptung, daſs der Maximalgehalt natürlichen Eisenplatins an Eisen 13 Proc. betrage, wogegen Daubrée (2) in einer kurzen Notiz darauf hinweist, daſs Berzelius, Osann, v. Muchin u. A. bis zu 19 Proc. Fe nachgewiesen haben.

Nach N. v. Kokscharow (3) kommt gediegenes *Blei* sowohl in der Kirgisensteppe, als auch in den Goldseifen von Katharinenburg vor, an ersterem Orte mit Schwerspath und Weiſsbleierz in Hornstein, an letzterem Orte in Körnern mit Gold, Magneteisen und Eisenglanz.

Telluride, Selenide, Bismuthide, Arseno-Sulfuride, Sulfuride.

Domeyko (4) beschreibt *Hessit* von der Grube Condoriaco, Provinz Coquimbo, Chile. Das Mineral bildet Körner in ockerigen Knollen, welche aus Chlorsilber, Weiſsbleierz, Bleivitriol und erdiger Substanz gebildet werden. Gleichfalls in dieses Gemenge eingebettet kommen mattschwarze und gelbe Partikel vor, die auch in der Gangmasse auftreten und von

(1) Compt. rend. 80, 589. — (2) Compt. rend. 80, 711. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 878. — (4) Compt. rend. 81, 632.

Domeyko als *Bleitellurat* bestimmt wurden. Von den Analysen bezieht sich A auf sehr reines Material des Hessits, B auf weniger reines nach Abzug von beigemengtem Chlorsilber und unlöslicher Substanz. An Gold wurden 0·00025 Proc. gefunden.

	Te	Ag	Pb	Summe
A.	37·6	58·0	4·7	100·3
B.	38·0	56·6	5·4	100.

A. Frenzel (1) publicirt zur Begründung Seiner Vermuthung, dafs der *Selenwismuthglanz* (2) von Guanajuato, Mexico, rhombisch krystallisire, Untersuchungen von A. Schrauf, nach denen das, unterdessen von J. D. Dana (3) mit dem Namen *Frenzelit* belegte Mineral mit Antimonglanz isomorph ist und die Flächen $\infty\check{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, sowie mehrere unmefsbare $\infty\bar{P}n$ zeigt. Demnach würde dem Frenzelit die Formel Bi_2Se_3 zukommen, worin etwas Se durch S isomorph vertreten ist.

G. H. F. Ulrich (4) giebt eine kurze Notiz über den australischen *Maldonit*, der von Scheelit, Apatit, Blaueisenerz und Braunspath begleitet in Quarz auftritt.

A. Frenzel (5) analysirte *Löllingit*, der derb und in kleinen Krystallen der Form $\infty\check{P}\,.\,{}^1/_2\check{P}\infty$ zu Monte Challanches, Dauphiné, vorkommt. Zu der Analyse dienten derbe Partieen, während A. Schrauf an den Krystallen (wegen schlechter Beschaffenheit nur annähernd) die Winkel ∞P = 113°40′, ${}^1/_2\check{P}\infty$ = 133°50′ und ∞P : ${}^1/_2\check{P}\infty$ = 77°25′ sowie das Parameterverhältnifs 1·535 : 1 : 1·970 bestimmte.

Fe	Co	As	Sb	S	Summe	Spec. Gew. [1]
21·22	6·44	63·66	5·61	3·66	100·59	6·34 bei 16°.

[1]) Wegen erdiger Beimengungen zu niedrig.

M. Bauer (6) bezeichnet die Gründe, welche P. Groth (7) für die Auffassung der Krystalle des *Speiskobalts* als parallelhemiëdrisch beibringt, als unzureichend.

(1) Jahrb. Min. 1875, 685. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1234. — (3) Second appendix to the 5th Edition of Dana's Mineralogy, 22. — (4) Jahrb. Min. 1875, 287. — (5) Jahrb. Min. 1875, 677. — (6) Zeitschr. geol. Ges. 27, 245. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1234.

L. Maderspach (1) beschreibt das Vorkommen von *Antimonglanz* bei Eperies, Ungarn.

Nach G. Krause (2) kommen in Leopoldshall *Eisenkies*krystalle auf Anhydrit, Kieserit und Polyhalit vor. — A. Girard und H. Morin (3) stellen die wichtigsten *Eisenkies*vorkommen Frankreichs zusammen. Die technische Bedeutung des Erzes mag aus der Notiz erhellen, dafs der jährliche Consum zur Darstellung von Schwefelsäure während der letzten zehn Jahre in Frankreich von 90000 auf 180000 Tonnen gestiegen ist, in England während der gleichen Frist von 180000 auf 520000 Tonnen. — Daubrée (4) bespricht die jetzige Bildung von *Eisenkies*. Er macht darauf aufmerksam, dafs, so häufig die Bildung des Schwefeleisens auch sein mag, doch nur selten das Product eines solchen Processes ein ächter, d. h. krystallinischer, metallglänzender, den Einwirkungen der Salzsäure widerstehender Eisenkies ist. Als Localitäten, an denen sich solcher ächter Eisenkies in historischen Zeiten gebildet hat, werden die Quellen von Bourbonne-les-Bains (5), die von Hamman-Meskoutine, Provinz Constantine, bezeichnet, sowie ein Fall der Bildung in Schiffsholz erwähnt. An dem zuerst genannten Orte findet sich Pyrit als Ueberzug über Quarzkörner und in Form kleiner Körner dem Sande beigemengt, welcher in unmittelbarer Nähe der Quelle erbohrt wurde. Da sich unter dem überzogenen Materiale auch bearbeitete Feuersteine befinden, so ist das neue Datum der Bildung hinreichend constatirt. Aufserdem kommen Pyrite in den Poren eines Kalkes vor, der sich aus den Platten eines römischen Pflasters unterhalb eines Canals frisch gebildet hat. Diese Association erinnert an ein Experiment Ebelmen's, wonach sich aus Kalksulfat und Eisenoxyd unter gleichzeitiger Anwesenheit von organischer Substanz Doppelschwefeleisen und Kalkcarbonat bilden kann. Zu Hamman-Meskoutine, einer Quelle von 95°, welche aber

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 64. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 409. — (3) Compt. rend. 81, 190. — (4) Compt. rend. 81, 854. — (5) Vgl. die folgende Abhandlung.

trotz dieser hohen Temperatur den Kalk als Kalkspath und nicht als Aragonit absetzt, tritt der Pyrit als Ueberzug oder als concentrische Einlagerung in Pisolithen auf, welche den Karlsbader Erbsensteinen vergleichbar sind. Das erwähnte Schiffsholz enthielt den Pyrit in einem Hohlraum. Vor der Verarbeitung werden die zum Schiffsbau bestimmten Hölzer in Reservoirs aufgehoben, welche in Pembroke und Portsmouth (von einem dieser Orte stammte der Fund) zwischen Fluth- und Ebbestand liegen und in welche Abflufskanäle münden. Der erstere Umstand bedingt einen Wechsel von süfsem und salzigem Wasser, der letztere die Zufuhr reducirender und schwefelhaltiger Substanzen. Endlich erinnert Daubrée an die von Bunsen (1) geschilderte Bildung des Pyrits unter Vermittelung der Fumarolenthätigkeit in Island.

Derselbe (2) beschreibt aufserdem noch eine Reihe von Mineralneubildungen aus einem Quellenschachte in Bourbonne-les-Bains, Departement Haute Marne. Beim Auspumpen des Schachtes stiefs man auf einen schwarzen Schlamm, überreich an römischen Münzen (gegen 4600 Stück), meist von Bronze, die vermuthlich als Weihgeschenke in die schon zu Römerzeiten benutzte Quelle geworfen worden waren. Unter diesem Schlamme fand sich ein Sandsteinconglomerat, dessen Cäment aus Metallsulfuriden bestand, welche theilweise auch die Münzen überzogen. Es wurden zum Theil sehr schön krystallisirt beobachtet : *Kupferglanz*, 0P . mP . m$\breve{P}\infty$, theils in einzelnen Krystallen, theils in Durchkreuzungszwillingen, mitunter von *Kupferindig* überzogen; *Kupferkies* in Krystallen und in warzigen Aggregaten; *Buntkupfererz*, O und $\infty O \infty$; *Antimonfahlerz* in tetraëdrischen Krystallen und in bis 3 mm dicken krystallinischen Krusten. Eine Analyse des Fahlerzes mit nur sehr wenig Material ausgeführt ergab :

S	Sb	As	Cu	Fe	Ni	Sn	Summe	Spec. Gew.
23·44	26·40	Spur	43·20	4·00	starke Spuren		97·04	5·137.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 847. — (2) Compt. rend. 80, 462.

Ferner fand sich *Quarz* in abgerundeten, durch Kryställchen drusigen Körnern und in Krystallen der Combination P . ∞P, an beiden Enden ausgebildet, die Daubrée theilweise ebenfalls für Neubildungen hält. Endlich kommen kleine Holzstückchen und Haselnufsschalen, gebräunt und in einen lignitartigen Zustand umgewandelt vor. Die Quelle mit einer Temperatur von 60°, aus Röth entspringend, enthält Chloride, Sulfate der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, Bromide, Eisen- und Calciumcarbonat, Alkalisilicate und Spuren von Arsen und Mangan, im Ganzen zwischen 7 und 8 g im l. Sulfuride wurden analytisch nicht nachgewiesen, obgleich die Quelle von Zeit zu Zeit nach Schwefelwasserstoff riecht. Offenbar haben die Kupfersulfuride ihr Kupfer aus den Bronzemünzen, ihren Schwefelgehalt durch Reduction der Sulfate unter Einflufs der organischen Substanzen der Quelle entnommen. Das Antimon des Fahlerzes entstammt, da im Quellwasser keines nachgewiesen ist, wohl auch den Münzen (1). Das Zinn derselben findet sich als Oxydüberzug, durch nur wenig Kupfersalz leicht grün gefärbt, vollkommen dem natürlichen Vorkommen des Zinns, hauptsächlich als Oxyd, nur selten als Sulfurid, entsprechend. Daubrée macht auf das äufsere Ansehen des Trümmergesteins mit metallischem Cäment aufmerksam, das gewissen Erzvorkommen in alten Formationen täuschend ähnlich ist und dessen Bildung sich hier in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit, unter geringem Drucke (c. 8 m unter der Oberfläche) und nur wenig erhöhter Temperatur (60°) vollzogen hat. — Nach einer späteren Notiz Daubrée's (2) fanden sich aufserdem vor: *Bleiglanz* und *Bleivitriol* als Ueberzug eines Fragmentes antimonhaltigen Bleis;

(1) Spätere Analysen (Compt. rend. **81**, 182) der Münzen haben diese Vermuthung *nicht* bestätigt. Dieselben erwiesen sich antimonfrei, dagegen reich an Blei (bis 16 Proc.). Auch ein theilweise in Carbonat und Sulfat umgewandeltes Stück Blei enthielt kein Antimon, wohl aber eigenthümlicher Weise sehr viel Zinn (10·4 Proc.). In einem zweiten Stücke Blei wurde Silber (0·00004 Proc.) gefunden. Auch das von den Römern verwandte Loth war antimonfrei. — (2) Compt. rend. **80**, 604.

Eisenkies (1), die aus dem Buntsandstein stammenden Quarzfragmente überziehend; *Brauneisenstein* als Umwandelungsproduct von Eisenstücken; *Kalkspath* in sehr spitzen Rhomboëdern in der Nachbarschaft eines Stückchens Holz. Ueber gleichzeitig aufgefundenen Chabasit, vergleiche unter „Silicate", über Bleihornerz unter „Chloride". Endlich macht Daubrée (2) darauf aufmerksam, dafs ein Stück Eisen, welches im Contact mit Holz zehn Jahre lang den Einwirkungen der Quelle ausgesetzt war, in seinen Oxydationsproducten Kieselsäure (3·50 Proc.) in Form von Oxydsilicat enthielt. Das Holz war ockergelb gefärbt worden und mit anorganischen Stoffen (Fe_2O_3, $CaCO_3$, Silicat und vielleicht $FeCO_3$) imprägnirt. — Gouvenain (3) beschreibt ähnliche Neubildungen von Sulfuriden durch die Quellwässer von Bourbon l'Archambault, Departement Allier. Auch hier haben sich römische Bronzemünzen, welche bei Reinigungsarbeiten in der Quelle gefunden wurden, entweder gänzlich in *Kupferkies* umgewandelt, oder man erkennt, wenn der Procefs noch nicht vollendet ist, über der Münze als Kern zunächst eine Schicht *Kupferglanz*, dann *Buntkupfererz* und endlich *Kupferkies*, Sandkörner einhüllend. Ein Exemplar zeigte zwischen dem Kupferglanz und dem Buntkupfererz *Cölestin* in kleinen deutlichen Krystallen. Von einem Stücke Eisen, 4 bis 5 mm zu 100 bis 120 mm grofs, waren nur noch wenige metallische Spuren vorhanden, während sich die Gestalt als Hohlform, von *Eisenkies* gebildet, erhalten hatte. An der inneren Seite des Eisenkieses nach dem Hohlraume zu findet sich, wie Daubrée (4) in Seinen den Aufsatz Gouvenain's begleitenden Bemerkungen hervorhebt, eine millimeterdicke Lage von *Eisenspath*, mit gelbgrauen Krystallen überdeckt. Die Quelle, deren in kleinsten Mengen vorkommende Bestandtheile früher (5) schon besprochen wurden, entspringt auf der Spalte eines im Buntsandsteine inselartig auftretenden Granits. Sie liefert 900

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1198. — (2) Compt. rend. **81**, 183 — (3) Compt. rend. **80**, 1297. — (4) Compt. rend. **80**, 1300. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1242.

bis 1000 cbm Wasser von 52° im Tage und enthält 2·942 g im 1 feste Bestandtheile, zumeist Chlornatrium, Sulfate und Dicarbonate. In der Nähe des Quellenkanals ist das Gestein ein Pegmatit, durch zahlreiche Adern eines violetten Flufsspathes beinahe brecciénartig, mitunter mit Quarzknollen und Fragmenten grünen Flufsspaths, von einer Haut Eisenkies überzogen. Die Kanalwände selbst werden von einer brüchigen Breccie gebildet, welche aus verkitteten Quarzkörnern, seltenen Glimmerblättchen, wenig Bleiglanz und ziemlich viel Cölestin gebildet wird.

Nach G. Krause (1) kommt zu Stafsfurt *Kupferkies*, in 1 bis 3 mm grofsen Würfelchen (? Der Referent.) auf Steinsalz aufsitzend, vor.

A. Frenzel (2) stellte *Kupferglanz* in der Combination 0P . ∞P . ∞P̆∞ durch Glühen von Schwefelkupfer im Leuchtgasstrome dar, welches aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden war. Beimengungen von Schwefel oder Schwefelarsen im Schwefelkupfer unterstützen die Krystallbildung.

C. Zerrenner (3) bespricht eine *Bleiglanz*stufe von der Grube Himmelsfürst bei Freiberg.

A. Streng (4) beschreibt *Magnetkies*krystalle von Andreasberg. — Eine Analyse des *Magnetkieses* von Elizabethtown, Canada, wird unter „Meteoriten" reproducirt werden.

A. Frenzel (5) analysirte die *Zinkblende* und den *Spiauterit* von Przibram.

1. Zinkblende. Durchschnittsprobe. — 2. Brauner strahliger Spiauterit. — 3. Dunkelbrauner derber Spiauterit.

	Zn	Fe	Cd	Cu	Pb	Ag	S	Summe
1.	59·98	4·55	0·42	0·42	0·21	0·01	33·55	99·14
2.	62·03	1·67	1·95	0·18	0·12	0·037	33·24	99·177
3.	61·76	1·99	1·85	—	0·07	0·055	33·28	99·005

Aufserdem Spuren von Mn, Sn und Jd.

(1) Arch. Pharm. [3] 6, 325. — (2) Jahrb. Min. 1875, 680. — (3) Min. Mitth. 1875, 40. — (4) Jahrb. Min. 1875, 729. — (5) Jahrb. Min. 1875, 682.

Der Silbergehalt ist nach A. Frenzel fast immer im Spiauterit etwas höher, als in der gleichzeitig vorkommenden Zinkblende.

C. Zerrenner (1) beschreibt *Silberglanz*krystalle von Freiberg und Annaberg.

F. Hessenberg (2) maſs einen flächenreichen *Dufrenoysit*krystall (Damour, nicht vom Rath; *Binnit*, vom Rath) aus dem Binnenthale. Derselbe kommt mit Blende und Bleiglanz vor, zeigt durch Verzerrung einen rhombischen Charakter und würde, wenn alle Flächen entwickelt wären, deren 170 besitzen. Als neu wird 4O4, 10O10 und 4O beschrieben.

A. Frenzel (3) publicirt die vollständige Analyse des *Famatinits* von Cerro de Pasco, Peru, der durch einen isomorphen Gehalt an As_2S_5 eine Mittelspecies zwischen dem Famatinit aus Argentinien und dem Luzonit (4) bildet. Das Mineral bricht mit Enargit und Eisenkies und konnte nur von dem ersteren vollkommen getrennt werden, weshalb den Werthen aus mehreren Analysen (A) unter B eine Correctur nach Abzug von 13·77 Proc. Eisenkies beigefügt ist.

	Cu	Fe	Sb	As	S	Summe
A. (gef.)	41·11	6·43	10·98	7·62	33·46	99·55
B. (corr.)	47·93	—	12·74	8·88	30·45	100.

A. Knop (5) veröffentlicht eine von G. Wagner ausgeführte Analyse des *Enargits* von Luzon, der gleichzeitig mit Tennantit und Kupferindig auf Kupfer verarbeitet wird.

Cu	Fe	As	Sb	S	Summe
48·19	2·60	16·13	0·53	33·45	101·10.

F. Sandberger (6) fand auf einem Schwerspathgange (7) der Grube Clara im hintern Rankachthale, einem Seitenthale der Wolf (badischer Schwarzwald) ein neues Schwefelmetall, das

(1) Min. Mitth. 1875, 40. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 646. — (3) Jahrb. Min. 1875, 679; vgl. Jahresber. f. 1874, 1241. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1240. — (5) Jahrb. Min. 1875, 69. — (6) Vorläufige Mittheilung: Jahrb. Min. 1874, 960; ausführlicher: Jahrb. Min. 1875, 382; vgl. hierzu die Bemerkungen A. Weisbach's in Jahrb. Min. 1875, 627; F. Sandberger's in Jahrb. Min. 1875, 854. — (7) Vgl. diesen Jahresber. unter Schwerspath.

Er *Clarit* benannte. Das Mineral bildet bis 3 cm lange büschelförmige Aggregate in Schwerspath eingewachsen, ist dunkelbleigrau und von der Härte 3·5. Ein unvollkommener Krystall liefs zwar keine Messung, wohl aber die Deutung auf monokline Formen der Combination ∞P . ∞P∞ . 0P . mP zu. Deutlich spaltbar nach ∞P∞, weniger gut nach ∞P∞. Nach den Resultaten der von Th. Petersen ausgeführten Analyse (A) im Vergleich mit den Werthen der Formel $3 Cu_2S, As_2S_5$ (B) würde eine monokline Modification des rhombischen Enargits vorliegen.

	Cu	Fe	Zn	Sb	As	S	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	46·29	0·88	Spur	1·09	17·74	32·92	98·87	4·46
B. (ber.)	48·42	—	—	—	19·07	32·51	100	—

Von Umwandelungsproducten des Clarits wurden Kupferkies (unter vollständiger Wahrung der Form) und Kupferindig (vermuthlich theils direct, theils aus zuerst entstandenem Kupferkies gebildet) beobachtet.

Oxyde (RO_2; R_2O_3; RO; RO + R_2O_3; RO + RO_2).

Klette (1) fand *Anatas* und *Brookit* neben Quarz und Magnesiaglimmer in einer Druse des Orthoklases von Wolfsbau bei Schmiedeberg, Schlesien. — C. Klein (2) liefert eine krystallographische Monographie des *Anatas* (3) von der Alp Lercheltiny im Binnenthale. Es lassen sich *vier* Typen unterscheiden, je nachdem P, $^1/_7$ P, ∞P∞ oder $^2/_5$ P (4) vorherrscht. Die an zweiter und dritter Stelle genannten Typen sind es, welche als *Wiserin* (5) beschrieben worden sind. Mit Uebergehung des krystallographischen Details sei hier nur erwähnt, dafs der Anatas auf der betreffenden Fundstelle in Klüften eines

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 442. — (2) Jahrb. Min. 1875, 337; vgl. Xenotim. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1096. — (4) In einer späteren Mittheilung (Jahrb. Min. 1875, 852) werden noch Krystalle mit vorwaltender Pyramide $^2/_5$ P neben ∞P∞ beschrieben, sowie säulenförmige Krystalle von 20 mm Hauptaxenlänge und 4 mm Breite. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1864, 880.

glimmerreichen Gneifses zugleich mit Kalkspath (seltener Aragonit), Brauneisen, Adular, Bergkrystall, Glimmer, Chlorit, Eisenglanz, Turmalin, Rutil, bisweilen auch Sphen vorkommt. Das spec. Gew. bestimmte Klein wie folgt :

Typus	1. (P)	2. ($^1/_7$ P)	3. (∞P∞)	4. ($^2/_3$P)
Spec. Gew.	3·87	3·97	3·88	3·869.

In Typus 2 wurden zweierlei Einschlüsse beobachtet und als Magneteisen und ? Rutil gedeutet, wodurch sich auch der höhere Betrag des spec. Gew. erklären würde. G. vom Rath (1) beschreibt *Anatas* als Ueberzug über Adular, Rutil und Eisenglanz vom Berge Cavradi im Tavetsch. Eine für Anatas ungewöhnliche Ausbildung wird durch Vorwalten von $^3/_7$P bedingt. — Derselbe (2) bestätigte durch Messungen an einem *Brookit*krystall von Atliansk bei Miask, Ural, den rhombischen Character der Mineralspecies.

F. Zirkel (3) wies *Zirkon* als mikroskopischen Bestandtheil in den sächsischen Granuliten, den sächsischen Glimmerschiefern, den nordamerikanischen Gneifsen und krystallinischen Schiefern, sowie in den Eklogiten des Fichtelgebirges nach. Aus letzteren hatte F. Sandberger früher schon makroskopischen Zirkon beschrieben.

A. Kenngott (4) bespricht die Krystallgestalten des *Quarzes* und die trapezoëdrische Tetartoëdrie des hexagonalen Systems. Er beweist, dafs die gewöhnliche Auffassung der Tetartoëdrie zu Gestalten führt, welche deshalb dem Charakter des hexagonalen Systems widersprechen, weil sie ungleich halbirte Nebenaxen besitzen, während sich die Schwierigkeiten heben, wenn man die häufigste Combination des Quarzes nicht als P . ∞P, sondern als P2 . ∞P2 deutet. Das Axenverhältnifs ist dann 11 : 8,660255. — A. v. Lasaulx (5) beschreibt *Quarz*krystalle von Lizzo, Italien, und vergleicht sie mit den von G. vom

(1) Berl. Acad. Ber. 1875, 586; Jahrb. Min. 1876, 64. — (2) Berl. Acad. Ber. 1875, 584; Jahrb. Min. 1876, 201. — (3) Jahrb. Min. 1875, 628. — (4) Jahrb. Min. 1875, 27. — (5) Jahrb. Min. 1875, 631.

Rath (1) geschilderten Amethysten; A. Frenzel (2) *Quarz*zwillinge von Langenberg bei Schwarzenberg und von der Grube Wolfgang Maafsen bei Schneeberg. Das letztere Vorkommen trapezoëdrischer Krystalle auf Erzgängen, denen Fluor-, Chlor- und Borverbindungen wenigstens in gröfserer Menge fehlen, giebt Veranlassung zu einer Polemik zwischen A. Stelzner (3) und Ihm (4). — E. Weifs (5) publicirt eine kurze Notiz über *Quarz*zwillinge. — G. vom Rath (6) schildert einen Zwillingskrystall mit geneigten Axen aus Japan; H. Credner (7) *Quarze* mit Rhomben- und Trapezflächen, sowie solche, an denen durch gehemmtes Wachsthum abnorme Endflächen entstanden sind, von den granitischen Gängen im sächsischen Granulitgebirge (8). — C. Doelter (9) erwähnt hyacinthrothe und farblose *Quarze* aus einem Melaphyr von der Vette di Viesena, Südtirol. — J. Lehmann (10) beschreibt *Quarze* mit 0P aus den Schlacken der Hannebacher Ley. Dieselben sind einem Glasflusse eingebettet, oder überziehen den letzteren, welcher durch Einschmelzung eines Grauwackensandsteines entstanden ist.

C. Friedel (11) studirte die Verwitterungserscheinungen an *Achaten* und *Feuersteinen*. Er fand Achate aus Coriantes, Uruguay, nicht mehr durchscheinend und rauchgrau, wie die frischen, sondern undurchsichtig und weifslich, im noch weiter gehenden Stadium der Verwitterung vollkommen erdig, weifs und weich. Verglichen werden diese Umänderungen mit denen, welche Feuersteine, selbst bearbeitete, erlitten haben, namentlich wo sie auf secundärer Lagerstätte vorkommen. Dafs es sich hierbei nicht um eine blofse Wasseraufnahme handelt, ergiebt sich aus dem Umstande, dafs unveränderte Partieen reicher an Wasser sind, als zersetzte. So enthielt unzersetzter Achat 0·79

(1) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1248. — (2) Jahrb. Min. 1875, 682. — (3) Jahrb. Min. 1875, 959. — (4) Jahrb. Min. 1876, 171. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 476; Jahrb. Min. 1876, 62. — (6) Pogg. Ann. **155**, 57; Jahrb. Min. 1875, 648. — (7) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 104. — (8) Vgl. diesen Jahresber. unter Geologie. — (9) Min. Mitth. 1875, 178. — (10) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 785. — (11) Compt. rend. **81**, 979.

Proc., zersetzter 0·29 Proc. H_2O. Es wird die Erscheinung vielmehr auf eine Lösung und Wegführung der Opalsubstanz in der äufseren Kruste zurückgeführt. Hierdurch erklärt sich der gröfsere Reichthum an Rückstand in der äufseren Kruste, nachdem man durch Flufs- und Schwefelsäure die Kieselsäure entfernt hat. Es besteht dieser Rückstand aus Al_2O_3, Fe_2O_3 und etwas K_2O. Bewiesen wird der Procefs durch die gröfsere Porosität des umgeänderten Theiles der Kiesel. Bestimmt man nämlich vermittelst einer in die Poren nicht eindringenden Flüssigkeit das specifische Gewicht der umgeänderten Partieen, so erhält man eine scheinbar sehr niedrige Dichtigkeit, welche mit der wirklichen verglichen den Gewichtsverlust der Volumeneinheit an fortgeführten Stoffen ergeben mufs. Friedel bedient sich zu diesen Bestimmungen eines mit Quecksilber bis zu einer Marke gefüllten Cylinders, in welchen das auf seine scheinbare Dichtigkeit zu prüfende Stück eingetaucht wird. Zapft man nun das Quecksilber ab, bis es wieder die Marke erreicht, so ist der Quotient des absoluten Gewichts der verdrängten Flüssigkeit durch das specifische Gewicht des Quecksilbers gleich der scheinbaren Dichtigkeit, welche mit der wirklichen verglichen den Gewichtsverlust der Raumeinheit ergiebt. So wurde die scheinbare Dichtigkeit eines veränderten Achats von Uruguay = 1·84 gefunden, die der mehr oder veränderten Feuersteine von Rilly la Montagne, Marne, zu 1·96, 1·92, 1·61, 1·60, 1·60, 1·35, 1·09, die der Kruste eines Feuersteins von Étampes 1·75. Diese Zahlen mit dem specifischen Gewichte = 2·5 verglichen, ergeben für den Achat 26·4, für den Feuerstein von Rilly 21·6 bis 54·4, für den von Étampes 30·0 Proc. Gewichtsverlust durch Auslaugung. Uebereinstimmend mit diesen Untersuchungen und Folgerungen wurde der Gehalt an Opal in den unveränderten Stücken höher befunden, als in den ausgelaugten und zersetzten. 3 g des frischen Feuersteins von Rilly, 13 Tage lang theils in der Kälte, theils gelinde erwärmt mit Kaliumcarbonat behandelt, verloren 0·030 g, zersetzte Substanz unter gleichen Verhältnissen nur 0·014 g. Auch läfst sich durch dasselbe Agens die Verwitterungskruste an Feuersteinen

künstlich darstellen. Endlich macht Friedel darauf aufmerksam, dafs es sich bei den weifsen Krusten der aus der Kreide stammenden Feuersteine oft um eine wesentlich verschiedene Erscheinung handelt, nämlich um einen auf die einhüllende Kreide zurückzuführenden Gehalt an Calciumcarbonat.

F. Berwerth (1) beschreibt wasserhellen *Hyalit* von Königsberg bei Schemnitz.

H. Kämmerer und M. Krebs (2) wiesen in mehreren *Smirgel-* und *Bolus*arten Chromgehalt nach.

A. Sadebeck (3) publicirt eine ergänzende Notiz zu Bauer's (4) Arbeit über Streifungen am *Eisenglanze*.

J. W. Mallet (5) bechreibt einen *Brauneisenstein* von Big Lick, Roanoke County, Virginia, der schmale Adern in gewöhnlichem Braueisenstein bildet und vollkommen das Aussehen eines Göthits besitzt. Im durchfallenden Licht dunkelblutroth, im auffallenden beinahe schwarz; Glanz zwischen Diamant- und Wachsglanz; Strich gelbbraun; Härte etwas über 5. Die Analyse beweist, dafs es sich trotz allen physikalischen Abweichungen um Brauneisenstein handelt.

A. Analyse. — B. Nach Abzug der Phosphorsäure und 2·68 Proc. Fe_2O_3 als $FePO_4$, so wie des bei 100° entweichenden Wassers. — C. Werthe der Formel $Fe_4H_6O_9$.

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	81·52	0·11	0·26	2·88	0·51	14·95	99·73	3·76 bei 15°
B. (corr.)	85·61	—	—	—	—	14·39	100	—
C. (ber.)	85·56	—	—	—	—	14·44	100	—

Von den 14·95 Proc. H_2O entwichen 1·70 bei 100°, 0·90 bei 150°, 3·60 bei 200°, 5·01 bei 250° und 3·74 bei Rothgluth.

Die Analyse eines pennsylvanischen *Brauneisensteins* ist unter Geologie (metamorphische Schiefer) reproducirt.

A. Pichler (6) giebt als neuen Fundort Seines *Zirlits* (7) Nassereit an.

(1) Min. Mitth. 1875, 107. — (2) J. pr. Chem. [2] **11**, 79. — (3) Pogg. Ann. **156**, 557; Jahrb. Min. 1876, 307. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1246. — (5) Sill. Am. J. [3] **9**, 460. — (6) Jahrb. Min. 1875, 51. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1144.

Nach C. Blomstrand (1) findet sich in Långbonshyttan, Wermland, ein natürliches *Manganoxydul* mit bis 98 Proc. MnO. Dasselbe bildet unregelmäfsige, mitunter zu Manganit umgewandelte Partien von glänzend grüner Farbe in einem manganhaltigen Dolomite. Im durchfallenden Lichte sind dünne Stückchen rubinroth. Härte 5 bis 6; spec. Gew. = 5·18.

F. C. Degenhardt (2) stellte *Gahnit* künstlich dar.

A. Frenzel (3) fand in dem Magneteisensande des Seufzergrundes bei Sebnitz, Sachsen, *Magneteisen* in den von Rosenbusch (4) beschriebenen polysynthetischen Zwillingen krystallisirt.

G. Seligmann (5) beschreibt *Mennige*, mit Weifsbleierz vergesellschaftet, von Horhausen, Nassau.

G. E. Moore (6) benennt *Chalkophanit* ein Mineral, das sich in bläulichschwarzen Krystallen, blätterig und stalaktitisch in den Spalten und Hohlräumen einer Breccie vorfindet, welche zu Stirling Hill, Ogdensburg, New-Jersey, auftritt und aus Quarzkörnern und den Verwitterungsproducten benachbarter Zinkerze und Franklinite zusammengesetzt ist. Die Krystalle sind rhomboëdrische mit den Formen 0R . R und dem Rhomboëderwinkel = 114°30′. Härte = 2·5.

1. Krystalle. — 2. Stalaktiten.

	MnO_2	MnO	ZnO	Fe_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	59·94	6.58	21·70	0·25	11·58	100·05	3·907.
2.	61·57	4·41	20·80	—	12·66	99·44	

Diese Zahlen führen auf die Formel RO, $2 MnO_2$, $2 H_2O$, worin R = $^1/_4$ Mn + $^3/_4$ Zn.

Silicate.

F. Fouqué (7) beschreibt *Wollastonit, Augit* und *Hypersthen* aus den Santorinlaven. Das Nähere siehe unter Geologie.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 120. — (2) Am. Chemist (1875) 5, 355. — (3) Jahrb. Min. 1875, 684. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1190. — (5) Jahrb. Min. 1875, 46. — (6) Am. Chemist (1875) 6, 1. — (7) Compt. rend. 80, 631.

Eben dort sind auch die Analyse eines nordamerikanischen *Augits* (Dolerit) und die sächsischer *Hornblenden* (Serpentinisirung) besprochen. — G. vom Rath (1) vervollständigt Seine (2) Angaben über den gelben *Augit* vom Vesuv durch Krystallmessungen und eine Analyse. Das Material entstammt einem Auswürflinge des Jahres 1872.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	X [1]	Summe	Spec. Gew.
53·2	1·5	2·3	23·4	19·3	0·2	99·9	3·232.

[1] Glühverlust.

Derselbe (3) analysirte *Augit* (A) und *Hornblende* (B), welche innig miteinander verwachsen in einem Augitlabradorgestein des Monzoni vorkommen.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Summe	Spec. Gew.
A.	49·60	4·16	21·86	14·42	9·82	99·86	3·317
B.	49·25	5·88	13·08	13·18	16·97	98·21	3·112.

C. Doelter (4) beschreibt *Fassait* in tafelförmigen Zwillingskrystallen ($\infty P\infty . \infty P . 2P$) von dem südlichen Ricolettaabhang, Monzoniberg. — Nach E. Kalkowsky (5) ist der *Salit* ein weit verbreiteter Gemengtheil vieler krystallinischer Schiefer, so der Chloritgneifse in Schlesien, dioritischer Schiefer von Kupferberg, des Glimmerschiefers von Waltersdorf bei Kupferberg, des Hornblendeschiefers von Raspenau, Böhmen, des Erlans von Schwarzenberg, Erzgebirge.

C. Doelter (6) beschreibt *Hornblende*krystalle aus dem Melaphyr von Roda, Südtirol. — E. F. Neminar (7) fand als neu für Oesterreichisch-Schlesien *Tremolith*, Adern im körnigen Kalke von Kaltenstein, östlich von Friedberg, bildend. — Nach C. Doelter's (8) mikroskopischen Untersuchungen und C. John's (9) Analyse ist ein faseriges dichromatisches Mineral von Le Selle, Monzoni, *Strahlstein*. Die Werthe der Analyse

(1) Berl. Acad. Ber. 1875, 538; Jahrb. Min. 1876, 201. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1162. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 27, 361. — (4) Min. Mitth. 1875, 176. — (5) Min. Mitth. 1875, 45; Jahrb. Min. 1875, 755. — (6) Min. Mitth. 1875, 179. — (7) Min. Mitth. 1875, 111. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 295. — (9) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 304.

wurden nach Abzug von 17·70 Proc. innig beigemengten Kalkspathes auf 100 reducirt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
53·63	1·28	1·68	11·54	18·07	10·38	0·20	1·01	2·12.

Aufserdem Spur von Mn. — Spec. Gew. = 2·971.

W. C. Brögger und H. H. Reusch (1) publiciren zwei von C. Krafft ausgeführte Analysen eines umgewandelten *Enstatits*, eines sehr constanten Begleiters des Apatits (2) von Norwegen. Nach Ihnen beziehen sich A. Helland's (3) Analysen auf dasselbe Material.

1. Oedegården. — 2. Enden (Snarum).

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	57·63	1·02	30·37	4·99	—	7·21	101·22	2·7 bis 2·8.
2.	59·51	0·97	30·89	2·95	0·37	6·01	100·70	

G. vom Rath (4) analysirte einen schwarzen *Diallag* aus dem Gabbro des Monzoni.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe	Spec. Gew.
45·88	5·10	12·62	20·30	13·81	97·71	3·365.

Derselbe (5) publicirt ferner zwei Analysen des *Monticellits (Batrachits)* (6) vom Monzoni, die auf die Formel $Ca_2SiO_4 + (Mg, Fe)_2SiO_4$ führen.

SiO_2	FeO	CaO	MgO	Summe	X [1])	Spec. Gew.
38·35	4·29	34·76	23·15	100·55	1·31	3·054.
38·15	4·31	34·75	22·94	100·15		

[1]) Glühverlust.

Eine Arbeit A. Brezina's (7) behandelt das Wesen der *Isomorphie* und die *Feldspath*frage.

Des Cloizeaux (8) publicirt sehr eingehende Studien über die optischen Eigenschaften der *Feldspathe*. Die Anwendung der Resultate führt Ihn zu einer Reihe kritischer Revi-

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 688; Jahrb. Min. 1876, 196. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Apatit. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1149. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 27, 371. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 27, 379. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1289. — (7) Min. Mitth. 1875, 13 u. 137. — (8) Compt. rend. 80, 364; Jahrb. Min. 1875, 280 u. 396.

sionen älterer Feldspathbestimmungen. So stellt sich der von Dana (1) dem Oligoklas beigezählte *Mondstein* von Mineral Hill, Delaware-County, Pennsylvanien, als ein *Albit* heraus. Derselben Species wird v. Kobell's (2) *Tschermakit* zugerechnet, chemischer Seits gerechtfertigt durch eine von F. Pisani (3) ausgeführte Analyse :

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
66·37	22·70	9·70	1·40	0·95	0·70	101·82	2·60.

Andesin ist nach Des Cloizeaux vermuthlich nur ein zersetzter Oligoklas, der *Hafnefjordit* ein Labrador. Die wichtigsten Schlüsse aber, die Des Cloizeaux aus Seinen Beobachtungen zieht, richten sich *gegen Tschermak's Theorie*. Es wird für unmöglich erklärt, daſs der *Labrador* mit positiver spitzer Bisectrix und der Ablenkung $\varrho > \nu$ eine Mittelspecies zwischen Albit mit positiver spitzer Bisectrix und Anorthit mit negativer spitzer Bisectrix und mit $\varrho < \nu$ darstelle, während in ähnlichen bisher beobachteten Fällen die optischen Eigenschaften die Mitte zwischen denen der Grenzspecies halten. Auch die bei dem *Oligoklas* auftretenden Unregelmäſsigkeiten hinsichtlich des Vorzeichens der Bisectrix können nicht im Sinne der Tschermak'schen Mischungstheorie gedeutet werden : es finden sich solche Erscheinungen an chemisch identischen Körpern, z. B. am Loxoklas und weisen vielmehr auf physikalische als chemische Differenzen der Varietäten hin, vornehmlich auf die Existenz eingeschalteter Lamellen, die optisch verschiedenartig orientirt sind.

An einer Discussion dieser Angriffe auf Tschermak's Theorie betheiligen sich besonders G. vom Rath (4), Kosmann (5) und M. Bauer (6), während Des Cloizeaux (7) antwortet. G. vom Rath betont die vielen Analysen, durch die sich Tschermak's Theorie stützen läſst, und welche zur

(1) System of Min. 5th Edition, 348. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1169. — (3) Compt. rend. 80, 370. — (4) Jahrb. Min. 1875, 280 u. 396. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 27, 259. — (6) Zeitschr. geol. Ges. 27, 231, 250 u. 949. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 27, 460.

Vorsicht mahnen, „die optischen Untersuchungen als einzige Richtschnur bei Beurtheilung so schwieriger und verwickelter mineralogischer Fragen anzusehen.“ Gleichzeitig veröffentlicht G. vom Rath (1) eine neue Reihe von *Plagioklas*analysen, welche Er im Sinne Tschermak's ausdeutet.

1 bis 3. *Oligoklas* : 1. Aus einer sphärolithischen Lava von Antisana. — 2. Aus Drachenfelstrachyt von Perlenhaardt. — 3. Aus obsidianähnlichem Andesit von Conejos, Rio grande, Colorado.

4 und 5. *Andesin* : 4. Aus Andesit von Toluca, Mexico. — 5. Aus Andesit von Tunguragua, Ecuador. — 6. Aus Andesit vom Guagua Pichincha.

7. *Labrador* aus Hauyn-Trachyt von Palma. — 8. Aus einem Einschluſs im Tuff von Pomasqui, nördlich von Quito. — a. Die gefundenen Werthe der Analyse, b. die aus der letzten Columne berechneten.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Ab : An
1. a. (gef.)	64·27	22·30	3·12	2·11	7·90	5 : 2
b. (ber.)	64·12	22·62	3·52	—	9·74	
2. a. (gef.)	62·18	23·52	5·33	—	8·97 [1])	3 : 2
b. (ber.)	61·91	24·11	5·22	—	8·73	
3. a. (gef.)	61·88	24·18	4·79	2·50	6·95	3 : 2
b. (ber.)	61·91	24·11	5·22	—	8·73	
4. a. (gef.)	59·79	24·48	7·41	0·64	7·24	1 : 1
b. (ber.)	59·73	25·59	6·97	—	7·71	
5. a. (gef.)	57·8	26·75	9·05	—	6·04 [1])	3 : 4
b. (ber.)	58·00	26·75	8·33	—	6·92	
6. a. (gef.)	58·15	26·10	9·05	n. best.	6·70	4 : 5
b. (ber.)	58·48	26·49	8·02	—	7·01	
7. a. (gef.)	55·64	28·89	10·92	0·71	5·09	1 : 2
b. (ber.)	55·48	28·49	10·35	—	5·78	
8. a. (gef.)	55·86	28·10	10·95	n. best.	5·09	1 : 2.
b. (ber.)	55·48	28·49	10·35	—	5·78	

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Derselbe (2) publicirt ferner folgende *Feldspath*analysen :

1. Feldspath (3) aus dem Augitsyenit (4) des Piano dei Monzoni. Die Analyse führt auf $Or_4Ab_1An_1$. — 2. Natriumreicher *Orthoklas* aus dem Augitsyenit der Pyrenäen. — 3. Feldspath aus dem Augitlabradorgestein des Piano dei Monzoni. $An_{12}Ab_3Or_1$. — 4. Feldspath aus dem Diabas des Monzoni. Die

(1) Jahrb. Min. 1875, 397; Pogg. Ann. 155, 64; Zeitschr. geol. Ges. 27, 295; vgl. Jahresber. f. 1874, 1252; f. 1873, 1167. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 27, 343. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1150, Analyse Nr. 4. — (4) C. Doelter opponirt gegen diesen Namen, vgl. unter Geologie.

Analyse wird auf An_3Ab_1 bezogen und die Abweichungen den zahlreichen mikroskopischen Einschlüssen zugeschrieben, — 5. *Labrador* aus dem Gabbro des Monzoni. An_3Ab_1. — 6. Lichtfleischrother, etwas zersetzter *Anorthit* von derselben Fundstelle des Monzoni, welcher der Monticellit (1) und seine Pseudomorphosen (2) entstammen. — 7. Weifser, stärker zersetzter *Anorthit*, ebendaher. — 8. Ein schon früher (3) analysirter *Labrador* mit der Correctur, daſs das Muttergestein kein Porphyrit, sondern ein Basalt ist.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Summe [1])	X [2])	Spec. Gew.
1.	63·45	19·81	—	—	1·51	12·34	2·47	99·58	0·57	2·584
2.	64·86	18·78	—	—	—	9·28	5·37	98·24	0·04	2·549
3.	51·81	30·35	—	0·10	12·08	2·63	2·85	99·82	0·56	2·707
4.	55·88	27·57	1·29	—	7·08	3·56	4·09	99·87	1·36	2·690
5.	55·51	28·99	—	—	9·41	2·51	4·46	100·90	0·49	2·666
6.	41·18	35·55	—	—	19·65	—	n. best.	99·15	2·77	—
7.	40·17	33·51	—	—	21·56	—	n. best.	99·90	4·66	—
8.	55·24	28·32	—	—	10·63	—	5·81[3])	100	0·65	2·711

[1]) Für Nr. 1 bis 5 und Nr. 8 ausschlieſslich, für Nr. 6 und 7 einschlieſslich des Glühverlustes. — [2]) Glühverlust. — [3]) Aus der Differenz bestimmt.

C. Doelter (4) beschreibt *Orthoklas* in einfachen Krystallen und in Carlsbader Zwillingen aus dem Quarzporphyr des Val di Madonna, eines Seitenthales des Val floriana, am Nordabhange des Berges Zocchi alti, Südtirol. — C. Bischof (5) analysirte zunächst zu technischen Zwecken mehrere *Feldspathe*, deren einer (Nr. 1) einem neuentdeckten Lager im Gneiſs des Odenwalds entnommen ist. Die pyrometrischen Untersuchungen ergaben Unterschiede in der Schmelzbarkeit, welche bei der Anordnung der unten gegebenen Analysen insofern berücksichtigt wurden, als der zuerst angeführte der am leichtesten schmelzbare ist.

1. Odenwald, gelbgraulich, einzelne Flächen gestreift. — 2. Böhmen, weiſs. — 3. Norwegen, grau. — 4. Aelteres Vorkommen aus dem Odenwalde, fleischfarben. — 5. Spessart, roth, zum Theil gefleckt.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1211. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 12[illegible]. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1149, Analyse Nr. 7. — (4) Min. Mitth. 187[illegible], 180. — (5) Dingl. pol. J. [illegible], 319.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	67·92	18·90	1·28	2·02	0·39	1·87	6·98	0·61	99·92
2.	65·64	18·04	0·88	0·31	—	10·65	4·49	—	100·01
3.	64·44	18·75	0·65	0·27	—	13·82	2·40	—	100·33
4.	64·40	18·91	0·67	0·24	—	13·76	2·17	—	100·15
5.	64·26	17·79	1·73	0·28	—	14·44	1·77	—	100·32

1) Glühverlust.

H. Credner (1) beschreibt perthitartige Verwachsungen zwischen *Orthoklas* und *Albit* von den Gängen im sächsischen Granulitgebiete (2). Schwartz analysirte dieselben.

1. Rochsburg, aus einem Pegmatitgang. — 2. Burgstadt, aus einem granitischen Gange.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe	Or : Ab
1.	64·65	19·63	0·30	Spur	14·15	2·05	100·78	56 : 13
2.	66·88	19·61	0·44	—	9·95	4·00	100·88	27 : 17

G. vom Rath (3) fand in den Drusen einer doleritischen Lava von Bellingen im Westerwalde *Sanidin*krystalle, welche durch Vorwalten von ∞P2 und ²/₃P∞ ein ungewöhnliches Aussehen erhalten.

A. v. Lasaulx (4) beschreibt einen durch besondere Gröſse ausgezeichneten (Dimensionen : 4·5, 3·5 und 1·5 cm) *Albit*krystall aus Guatemala, ohne nähere Angabe des Fundorts. Nach einer allerdings nur sehr annähernden Messung scheint an dem Krystall eine neue Prismenfläche ∞P̆'³/₂ aufzutreten. Die Analyse ergab einen auffallend hohen Gehalt an Kalium.

SiO_2[1])	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
68·79	19·34	9·26	2·29	0·32	100

1) Aus der Differenz bestimmt.

K. Peters (5) bestimmte einen in Kalkstein aus dem Sauerbrunngraben bei Stainz in Steiermark auftretenden Plagioklas als *Albit*, da eine von G. Untchy ausgeführte Analyse 69·252 Proc. SiO_2, 10·352 Na_2O und nur 1·141 K_2O (vielleicht theil-

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 104. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Geologie. — (3) Berl. Acad. Ber. 1875, 522; Jahrb. Min. 1876, 202. — (4) Jahrb. Min. 1875, 147. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 300; vgl. auch J. Rumpf in Min. Mitth. 1875, 207.

weise auf anhängenden Glimmer zu beziehen) neben Spuren von CaO ergab und auch der Spaltungswinkel auf Albit hinwies. Der Kalkstein ist, 6 bis 8 m mächtig, dünnplattigem Gneifse eingelagert. — E. F. Neminar (1) schildert ein *Albit*vorkommen von Schwarzwasser bei Freiwaldau, Oesterreichisch-Schlesien.

A. Sadebeck (2) bespricht einen *Oligoklas* von Bodenmais, Bayern, der eine eigenthümliche Formenentwickelung zeigt, indem er an einen Spinellzwilling erinnert.

M. Bauer (3) discutirt die Zusammensetzung des *Tschermakits* (4) im Sinne der Tschermak'schen Theorie auf Grund der von Hawes (5) und von Pisani (6) ausgeführten Analysen und kommt zu dem Resultate, dafs sich der Tschermakit als 4 Ab + 1 An betrachten lasse.

W. C. Brögger und H. H. Reusch (7) publiciren die von S. Wleugell ausgeführte Analyse eines *Labradors*. Das Mineral bildet mit brauner Hornblende einen „gefleckten Gabbro", an den die Apatitvorkommen (8) Oedegården's, Norwegen, gebunden sind :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	X[1])	H_2O
54·00	24·13	Spur	7·89	0·95	n. best.	1·22.

[1]) Alkalien.

G. Tschermak (9) corrigirt Seine Berechnung der mineralischen Bestandtheile der Zersetzungsproducte des *Labradors* (10) von Verespatak, indem Er für den Kaliglimmer nicht, wie früher, von der Formel $2K_2O$, $3Al_2O_3$, $6SiO_2$, H_2O, sondern von K_2O, $3Al_2O_3$, $6SiO_2$, $2H_2O$ ausgeht. Dann resultirt für das Aluminiumsilicat die Zusammensetzung Al_2O_3, $4SiO_2$, H_2O, die Formel des Pyrophyllits, und das betreffende Gemenge besteht aus :

(1) Min. Mitth. 1875, 111. — (2) Pogg. Ann. 156, 561; Jahrb. Min. 1876, 306. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 27, 235. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1169. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1255. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1212. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 27, 648. — (8) Vgl. diesen Jahresber. unter Apatit. — (9) Min. Mitth. 1875, 41. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1258.

Pyrophyllit	44·76	Proc.
Kaliglimmer	42·34	„
Pennin	4·51	„
Labrador	4·77	„
Quarz	3·12	„
Brauneisen	1·35	„

Des Cloizeaux (1) fand *Anorthit* als Felsgemengtheil eines Eukrits von Hammerfest. Das Gestein war früher für Hypersthenfels gehalten worden.

Derselbe (2) tritt aus optischen Gründen für die Selbstständigkeit des von Breithaupt aufgestellten *Mikroklins* als eines triklinen natriumarmen Kaliumfeldspaths ein. Er zählt hierher aufser mehreren Amazonensteinen den rothen Feldspath von Arendal, mehrere weifse und grüne aus Grönland und den Chesterlith, während der opalisirende von Frederiksvärn (Breithaupt's Originalmikroklin) und der grüne von Bodenmais Orthoklase sind. Den *Perthit* betrachtet Des Cloizeaux als aus verschiedenen *Orthoklas*varietäten (nicht aus Orthoklas und Albit) zusammengesetzt.

W. C. Brögger und H. H. Reusch (3) halten auf Grund krystallographischer Untersuchungen den *Esmarkit* (4) für eine selbstständige Species.

Eine Reihe sonstiger Feldspathanalysen siehe unter Geologie (Serpentinisirung, Dolerit, Laven).

G. vom Rath (5) analysirte folgende vulcanische Gläser: 1. *Pechstein*, andesitischer, von Oyacachi, Ecuador. — 2. *Sphärolith* und 3. *Obsidian* aus der Lava des Antisana, dem Muttergestein des oben (6) erwähnten Oligoklases.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	73·61	12·05	2·27	0·89	0·20	3·82	4·34	3·35	100·53
2.	77·01	12·90	1·88	0·21	0·29	7·71 [1]		0·45	100
3.	77·76	13·14	1·47	0·63	—	7·00 [1]		0·24	100.

[1] Aus der Differenz bestimmt.

Spec. Gew. 1. = 2·360 bei 15·5°; 2. = 2·386; 3. = 2·320 bei 20°.

(1) Jahrb. Min. 1875, 280 u. 395. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 27, 456 u. 955. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 27, 676. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1212. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 27, 295. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1213, Analyse Nr. 1.

J. Hirschwald (1) bespricht das Krystallsystem des *Leucits* und kommt zu dem Resultate, daſs der Leucit kein quadratischer, eben so wenig ein dimorpher Körper ist, sondern vielmehr „als eine reguläre Krystallspecies mit polysymmetrischer Entwickelung im Sinne des quadratischen Systems“ zu betrachten sei. — Des Cloizeaux (2) prüfte den von Fouqué (3) analysirten *Leucit* mikroskopisch. Das negative Resultat der Untersuchung auf Farben im polarisirten Lichte wird auf die geringe Gröſse der Doppelbrechung des Leucits überhaupt zurückgeführt. — F. Zirkel (4) publicirt eine von dem verstorbenen Vogelsang herrührende Beobachtung des ersten auſsereuropäischen Vorkommens von *Leucit*. Derselbe bildet neben Augit, Plagioklas, Sanidin, etwas Magnesiaglimmer und Apatit den Basalt vom Gunung Bantal Soesoem auf der kleinen Insel Bawean. — Nach F. A. Anger (5) ist *Leucit* der Hauptbestandtheil des Trasses vom Laacher See und aus dem Ries.

A. v. Lasaulx (6) beschreibt *Granat*krystalle, an denen neben $\infty O 2$ auch $\infty O \, ^3/_2$ (bis jetzt nur in Auerbach, Bergstraſse, beobachtet) auftritt, von Geyer in Sachsen. Nach A. Streng (7) sind die betreffenden Combinationen neuerdings wieder besonders schön in Auerbach vorgekommen. — Nach A. Wichmann's (8) mikroskopischen Untersuchungen ist der *Allochroït* theils amorph, theils doppelbrechend, wie das letztere Des Cloizeaux schon für den Grossular bewiesen hat. Ferner bestätige Wichmann Breithaupt's Behauptung, daſs der *Kolophonit* dem *Vesuvian* beizuzählen sei. — J. Lemberg's Analysen von *Granaten* aus Serpentinen und Eklogiten, sowie diejenige Fouqué's von *Melanit* aus Santorinlaven siehe unter Geologie (Serpentinisirung und Laven).

E. F. Neminar (9) beschreibt *Beryll*krystalle aus losen

(1) Min. Mitth. 1875, 227. — (2) Jahrb. Min. 1875, 395. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1312. — (4) Jahrb. Min. 1875, 175. — (5) Min. Mitth. 1875, 153. — (6) Jahrb. Min. 1875, 149. — (7) Jahrb. Min. 1875, 393. — (8) Zeitschr. geol. Ges. 27, 749; Jahrb. Min. 1876, 198. — (9) Min. Mitth. 1875, 208.

Blöcken eines grobkörnigen Granits von Neumarkt bei Freistadt, Oberösterreich. Die bis zu 5 cm langen gegliederten Säulen sind an den Gliederungsstellen geknickt und gebrochen. Die dadurch entstehenden Risse sind mit Quarz oder Glimmer ausgefüllt.

A. Doelter (1) analysirte den *Epidot* aus dem Allochetthale, Monzoniberg. Das Mineral kommt krystallisirt mit braunem Granat, Quarz, Labrador und Titanit auf Spalten eines syenitischen Gesteins vor.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
37·70	24·61	14·28	0·45	20·99	2·28	100·21	3·452.

A. d'Achiardi (2) beschreibt *Cordierit* aus dem Granit von Elba; C. Zerrenner (3) Zwillingskrystalle von Bodenmais, Bayern.

C. Cossa (4) analysirte J. Strüver's *Gastaldit*, ein in monoklinen Prismen krystallisirendes Mineral aus den kupferhaltigen Chloritschiefern des Aostathales. Die Resultate werden auf die Formel $3(^1/_5 \overset{I}{R}_2, {}^4/_5 \overset{II}{R})O, 2Al_2O_3, 9SiO_2$ bezogen.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Spec. Gew.
58·55	21·40	9·04	3·92	2·03	4·77	3·016 bis 3·044.

G. Tschermak (5) bestimmt das Krystallsystem des *Muscovits* aus dem Sulzbachthal und aus Bengalen nach optischen Untersuchungen als monoklin. C. Hintze (6) rechnet dem gleichen Krystallsystem den von G. vom Rath (7) beschriebenen vesuvischen bei, während N. v. Kokscharow (8) auf Grund sehr genauer Messungen vesuvischen Glimmers für die hexagonale Natur desselben eintritt. — Nach O. Feistmantel (9) sind die näheren Fundstellen des bengalischen *Glimmers* (*Mus-*

(1) Min. Mitth. 1875, 175; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 295; Jahrb. Min. 1876, 67. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 462. — (3) Min. Mitth. 1875, 40. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 906. — (5) Min. Mitth. 1875, 309; Jahrb. Min. 1876, 196. — (6) Pogg. Ann. **155**, 66. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1173. — (8) Jahrb. Min. 1875, 857 u. 873. — (9) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 301.

covits) Rajowlee, südlich von Behar, und einige Orte nördlich von Hazaribugh. Er tritt in grofsen Tafeln in einem schörlführenden Ganggranite auf, der seinerseits Gneifs und Glimmerschiefer durchsetzt, und ist von Lithionglimmer, federartig angeordnetem Glimmer, grünem Turmalin, Rosenquarz, Orthoklas, Andalusit, Granat und Zinnstein begleitet. An Gesteinsvarietäten kommen Gneifse und Schriftgranit vor und im Gneifse wurden Blei- und Kupfererze, sowie Eisenkies und Magneteisen beobachtet.

W. C. Brögger und H. H. Reusch (1) publiciren eine von S. Wleugell ausgeführte Analyse des mit Apatit (2) zu Oedegården, Norwegen, vorkommenden *Glimmers*. Das Mineral ist dunkelröthlichbraun und färbt durchgehendes Licht in dicken Blättchen rosenroth, in dünneren gelb. Es ergiebt sich als optisch-zweiaxig und wird zum *Phlogopit* gerechnet.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	X [1])	Y [2])
40·24	0·56	12·92	7·67	2·15	0·35	23·29	0·68	n. best.

[1]) Glühverlust. — [2]) Alkalien.

Nach F. Sandberger (3) ist das weifse, in dünnen Lagen dem smaragdführenden Glimmerschiefer des Habachthales, Salzburg, eingeschaltete Mineral kein Talk, sondern *Barytglimmer*. Vom Sterzinger Vorkommen *(Oellacherit)* ist dasselbe durch das auch spectralanalytisch constatirte Fehlen des Natrons verschieden. Krystallsystem rhombisch mit den Flächen ∞P und 0P, nach letzterer ausgezeichnete Spaltbarkeit. Die von F. Bergmann ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	BaO	CaO	K_2O	H_2O
49·44	26·05	2·02	0·29	3·03	5·76	1·81	7·54	4·24

Summe = 100·21 (unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten Der Referent). Spec. Gew. = 2·88 bei 10°.

Ueber gesteinsartig auftretenden *Damourit* vgl. unter Geologie (metamorphische Schiefer).

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 681; Jahrb. Min. 1876, 196. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Apatit. — (3) Jahrb. Min. 1875, 624.

Nach A. Streng (1) ist der schon von C. W. C. Fuchs (2) als dortiges Mineral erwähnte *Apophyllit* neuerdings wieder in Auerbach a. d. Bergstrafse vorgekommen und zwar in kurzsäulenförmigen oder dicktafelartigen Krystallen der Combination ∞P∞ . 0P . P . ∞P, letztere Form sehr untergeordnet. Die Bildung des Apophyllits aus Wollastonit erklärt Streng durch das Schema :



$$2\,CaSiO_3 + CO_2 + 2\,H_2O = CaCO_3 + (H_2CaSi_2O_6 + H_2O).$$

F. Sandberger (3) beschreibt ein ähnliches Vorkommen von Cziklowa; C. Klein (4) ein vermuthlich aus dem Etzlithale, Schweiz, stammendes.

N. v. Kokscharow (5) giebt krystallographische Details über den *Dioptas* aus der Kirgisensteppe und aus den sibirischen Goldseifen.

A. H. Church (6) analysirte ein röthliches *Mineral* aus Cornwall, gewissen chinesischen Bildsteinen äufserlich sehr ähnlich (A). Die Werthe unter B entsprechen der Formel 3 MgO, 4 SiO_2, H_2O.

	MgO	SiO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	32·89	63·18	4·47	100·54	2·70
B. (ber.)	31·75	63·49	4·76	100	—

Anderweitige Talkanalysen siehe unter Geologie (Serpentinisirung).

F. Berwerth (7) beschreibt einen hellgrünen durchscheinenden *Serpentin* von New-Jersey. Derselbe ist von einer gelbweifsen Mafse mit Schnüren von Chrysotil umwachsen. Die Vermuthung, dafs diese Rinde ein Zersetzungsproduct des Serpentins sei, wurde durch die Analyse nicht bestätigt, welche vielmehr auf die Serpentinformel selbst führt.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
44·25	0·55	0·79	41·40	13·76	100·75	2·51.

(1) Jahrb. Min. 1875, 393. — (2) Inauguraldissertation. Heidelberg 1860. — (3) Jahrb Min. 1875, 625. — (4) Jahrb. Min. 1875, 851. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 740. — (6) Chem. News 31, 158. — (7) Min. Mitth. 1875, 210; vgl. eine Bemerkung A. Frenzel's, Jahrb. Min. 1875, 601, hinsichtlich der Zusammenstellung : *weifser* Serpentin.

B. Weigand (1) untersuchte die *Serpentine* des Oberelsaſs. Dieselben trennen sich in ein nördliches (Bluttenberg oder Bressoir) und in ein südliches Vorkommen (Amarinerthal). Im Norden lassen sich wiederum dreierlei Serpentine unterscheiden, welche zwar das Gemeinschaftliche haben, daſs sie dem Gneiſs eingelagert sind, deren chemische und mikroskopische Untersuchung aber auf verschiedene Muttergesteine hinweist. Diese Untersuchung ergab nämlich, daſs der Serpentin von Bonhomme (Nr. 1) aus Olivinfels, der von Starkenbach aus einem olivinarmen Bronzitfels, der aus dem Rauenthal (Nr. 2) aus einem Hornblendegestein entstanden ist. Im Süden ist der Serpentin (Nr. 3) an Gabbro geknüpft, der neben Feldspath, Quarz und Diallag aus einem feinfaserigen, mit Quarz imprägnirten Minerale besteht, welches mitunter fast ganz vorwaltet und vermuthlich das Material zur Serpentinisirung abgab. Es erwies sich als Hornblende. Die Analysen sind auſser von Weigand von Schmidt und Unger ausgeführt.

1. Bonhomme; a. und b. schwärzlichgrüner Serpentin; c. edler Serpentin von den Klüften.

2. Rauenthal; a. Lösung, durch mehrtägige Einwirkung verdünnter Salzsäure auf das Serpentinpulver erhalten; b. Rückstand (Chlorit); c. Bauschanalyse; d. Hornblendegestein, das muthmaſsliche Muttergestein des Serpentins in welchen es allmählich übergeht.

3. Amarinerthal.

	SiO_2	MgO	CaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1. a.	41·13	41·88	Spur	2·77	3·86	0·84	Spur	Spur	10·88	100·50 [1])
b.	41·1	42·8	—	6·37		0·06	—	—	n. best.	—
c.	39·96	37·41	0·26	6·66		0·68	0·72	0·24	16·85	102·78
2. a.	37·706	36·602	1·677	10·428		0·201	—	—	13·386 [2])	100
b.	31·098	26·714	5·470	8 847		12·701	—	—	15·170	100
c.	36·944	36·022	1·398	3·956	6·868	1·358	—	—	13·089	99·635
d.	46·407	26·252	10·642	2·107	4·649	6·727	—	—	3·584	100·369
3.	39·171	37·033	—	4·000	4·056	1·797	—	—	13·722	99·779.

1) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. Der Referent. — 2) Für 10·886 aus einem zweiten Citat der Analyse corrigirt. Der Referent.

Auſserdem in 1. a. Spuren von MnO, NiO und Cr_2O_3; in 2. a. und 2. b. Spuren von NiO.

(1) Min. Mitth. 1875, 183.

Sonstige Serpentinanalysen vgl. unter Geologie (Serpertinisirung).

Nach A. Frenzel (1) kommt ein von Ihm im Gegensatze zu Limbachit (2) *Zöblitzit* genanntes Mineral aufser in Zöblitz auch in Kändler bei Limbach (A), als Ueberzug auf Chromeisen im Serpentin von Hrubschitz, Mähren (B), und in Lettowitz, Mähren, vor.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A.	42·44	4·67	0·91	38·49	13·48	99·99	2·49 bei 20°
B.	42·57	9·12	1·82	32·90	13·19	99·60	—

Es resultiren unter Annahme der Thonerde als Vertreter der Kieselsäure die Verhältnifszahlen :

		SiO_2	:	MgO	:	H_2O
A.	=	1	:	1·3	:	1
B.	=	1	:	1·15	:	1.

C. Doelter (3) entdeckte am Pesmedakamme, Monzoniberg, *Vorhauserit* (4) in Krystallformen, die jedoch möglicher Weise nur Pseudomorphosen nach Fassait oder Olivin sind.

C. v. Hauer und C. John (5) analysirten die *Grünerde* von Atschau bei Kaaden. Dieselbe findet eine ausgedehnte technische Verwendung (4 bis 5000 Centner jährlich).

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	CO_2	H_2O	Summe
41·0	3·0	23·4	8·2	2·3	3·0	19·3		100·2.

J. P. Cooke (6) belegt mit dem Namen *Melanosiderit* ein schwarzes amorphes Mineral von West-Chester, Pennsylvania. Die von W. H. Melville ausgeführte Analyse (A) weist auf ein sehr basisches Silicat der Zusammensetzung $4Fe_2O_3$, SiO_2, $6H_2O$ (B) hin. Man würde versucht sein, einen verunreinigten Brauneisenstein anzunehmen, wenn nicht die Reaction (Gelatiniren) widerspräche.

(1) Jahrb. Min. 1875, 680. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1176. — (3) Min. Mitth. 1875, 177; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 295; Jahrb. Min. 1876, 69. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 679. — (5) Jahrb. geol. Reichsanst. 25, 186. — (6) Separatabdruck aus Proceedings of the American academy of arts and sciences 1875, 451; Jahrb. Min. 1875, 651.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	7·42	75·18	4·34	13·83	100·72	3·390 bis 3·392
B. (ber.)	7·42	79·21		13·87	100	—

C. v. Hauer und C. John (1) analysirten *Thon* von Szászfalva (A) und von Liptau, Ungarn (B).

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe
A.	55·4	32·0	0·1	0·4	12·0	99·9
B.	71·8	14·4	1·2	—	12·0	99·4.

P. Thenard (2) beschreibt einen *Thon* von Perrigny-sur-l'Ognon, Côte-d'Or, der frisch dunkelgrau war, sich an der Luft aber binnen vierzehn Tagen unter Ausscheidung einer ultramarinblauen Masse schwärzte. Diese Masse, deren Natur wegen ihrer geringen Menge und wegen ihrer Hinfälligkeit nicht genau studirt werden konnte, wird bei 120° olivengrün, mit kalter Kalilauge gelb. Ammoniak und Essigsäure wirken nicht, Chlorwasser nur langsam ein; dagegen bleicht Salzsäure, selbst kalte, die Substanz sofort, ohne dafs ein Zusatz von Ammoniak die Farbe zurückführt. Eine Analyse ergab vorherrschend FeO, daneben Al_2O_3 und einen stickstoffhaltigen Körper, wenig SiO_2 und P_2O_5, während Fe_2O_3 und CaO gänzlich fehlen. — Salvetat (3) untersuchte den *thonigen* Schlämmungsrückstand mehrerer Sandsorten (4) von Beynes, Departement Seine-et-Oise.

	SiO_2	Al_2O_3	H_2O	X [1])	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O Na_2O
1.	41·00	22·12	12·18	21·40	1·00	0·09	0·08	0·08
2.	42·00	23·50	12·25	18·11	1·00	0·40	0·20	1·65
3.	39·27	20·00	11·21	24·12	2·00	0·40	1·00	1·50
4.	39·25	24·50	12·88	5·50	4·60	Spur	12·00	n. best.
5.	43·80	23·95	12·59	16·00	1·05	Spur	0·18	1·13.

1) Rückstand.

Die Sande 1 bis 3 hatten entsprechend 18·45, 9·00 und 11·00 Proc. Thon beim Abschlämmen gegeben.

C. Doelter (5) beschreibt *Chabasit* aus den Spalten des Monzonits vom Mal Inverno und vom Palle Rabbiose, Monzoniberg,

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 25, 141 u. 163. — (2) Compt. rend. 81, 262. — (3) Compt. rend. 81, 941. — (4) Vgl. diesen Jahresber. unter „Geologie". — (5) Min. Mitth. 1875, 175.

und hält das letztere Vorkommen für eine secundäre Bildung aus Anorthit. — Daubreé (1) bespricht die neugebildeten Zeolithe aus dem von den Römern herrührenden Beton der Quelle von Bourbonne-les-Bains, Departement Haute-Marne (2). In kleinen Hohlräumen der Ziegelsteinfragmente sitzen *Chabasit*krystalle, während solche, die in dem verbindenden Kalke eingeschlossen sind, *Kalkharmotom* zu sein scheinen.

G. vom Rath (3) bestimmte das Krystallsystem des *Seebachits* (4) als rhomboëdrisch und vereinigt auf Grund dieser Beobachtung und nach den Resultaten der Analyse (A), welche Er auf die Formel $KNa_3Ca_2Al_8Si_{16}O_{48} + 24H_2O = 2(K_{1/4}Na_{3/4})_2O, 2CaO, 4Al_2O_3, 16SiO_2, 24H_2O$ (B) bezieht, das Mineral mit dem *Phakolith*.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	46·08	21·09	5·75	1·77	4·52	21·08	100·29	2·135
B. (ber.)	46·71	20·00	5·46	2·29	4·52	21·02	100	—

A. Streng (5) giebt Auerbach a. d. Bergstraſse als neuen Fundort für *Desmin* an.

A. Pichler (6) beschreibt *Laumontit*krystalle aus dem Zillerthale.

C. Doelter und C. John (7) analysirten *Thomsonit* vom Palle Rabbiose, Monzoniberg, dessen Vorkommen an diesem Fundorte G. vom Rath (8) bezweifelt hatte. Die nadelförmigen Krystalle sind so innig mit Kalkspath gemengt, daſs die Analyse 8·34 Proc. Kohlensäure ergab, welche nebst entsprechender Kalkmenge als 18·96 Proc. Kalkspath in Abzug kamen. Der Rest, auf 100 reducirt, bestand aus :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
39·24	27·90	12·45	Spur	7·95	0·60	11·86.

Nach A. Streng (9) fand A. Nies in dem Basalt von

(1) Compt. rend. 80, 606. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1199 u. 1201. — (3) Berl. Acad. Ber. 1875, 523; Jahrb. Min. 1876, 63. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1123; f. 1874, 1264. — (5) Jahrb. Min. 1875, 730. — (6) Jahrb. Min. 1875, 936. — (7) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 295 u. 304. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 251 u. 289. — (9) Jahrb. Min. 1875, 624.

Burkhards, nördlich von Gedern, Vogelsberg, sehr schöne Krystalle von *Gismondin*.

E. Cohen (1) analysirte den *Heulandit* aus den Mandeln eines südafrikanischen Melaphyrs (2).

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe
59·58	16·82 [2])	6·95	0·32	1·42	15·30	100·34.

1) Glühverlust. — 2) Eine Controlbestimmung ergab 16·96 Proc.

A. v. Koenen (3) beschreibt *Natrolith*, *Phillipsit* und *Analcim* vom Stempel bei Marburg. Von den drei Zeolithen ist der Natrolith der ältesteste, Analcim der jüngste. Der erstere wurde von Klippert analysirt :

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe
13·87	1·12	0·26	0·24	0·39	25·23	47·59	10·50	99·20.

A. Streng (4) veröffentlicht eine Monographie über die Krystallform und die Zwillingsbildungen des *Phillipsits*. Derselbe wird, nachdem der nach seinen Formen so nahe verwandte Harmotom von Des Cloizeaux monoklin gedeutet wird, ebenfalls dem monoklinen Systeme beigezählt. Hinsichtlich des Details, der Besprechung der Verwandtschaft mit Harmotom und Laumontit und der Schilderung der Zwillingsverwachsungen, ist hier auf das Original zu verweisen.

G. W. Hawes (5) untersuchte den von A. E. Foote beschriebenen *Zonochlorit* und den *Chlorastrolith* (6) von Neuem. Hiernach sind beide Massen, welche sich theils noch in den Mandeln der Mandelsteine des Lake Superior, theils ausgewaschen auf secundärer Lagerstätte vorfinden, nicht homogen, sondern verunreinigter *Prehnit*, ersterer hauptsächlich mit Chlorit, letzterer mit Epidot gemengt. Die Analyse des *Chlorastroliths* differirt in den Zahlen der Magnesia und des Natrons bedeutend von der von Whitney ausgeführten.

(1) Jahrb. Min. 1875, 116. — (2) Vgl. unter Geologie (Melaphyr). — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 87. — (4) Jahrb. Min. 1875, 585. — (5) Sill. Am. J. [3] 10, 24; Jahrb. Min. 1875, 750. — (6) Dana, System of Mineralogy, 5th Edition, 412.

1. *Zonochlorit.* — 2. *Chlorastrolith.*

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	35·94	19·41	6·80	4·54	22·77	2·48	Spur	8·40	100·34
2.	37·41	24·62	2·21	1·31	22·20	3·46	0·34 [1])	7·72	99·77.

[1]) Eine Controlbestimmung ergab 0·30 Proc.

L. Sipöcz (1) stellte mit sehr sorgfältig ausgewähltem Materiale Untersuchungen über die Zusammensetzung des *Liëvrits* an und bestätigte die Behauptung Städeler's (2), daſs Liëvrit ein wasserstoffhaltiger Körper ist, was von Rammelsberg (3) bezweifelt worden war. Die analysirten Krystalle stammen aus Elba. Die Formel des Liëvrits ist hiernach $Si_4\overset{II}{Fe}_4\overset{III}{Fe}_2Ca_2H_2O_{18}$ $= 6\overset{II}{R}O, Fe_2O_3, 4SiO_2, H_2O$, worin $R = {}^2/_3 Fe + {}^1/_3 Ca$.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	29·69	21·50	32·71	n. best.	13·68	n. best.	—	—
2.	29·64	21·32	33·22	n. best.	13·14	n. best.	—	—
3.	29·69	21·06	33·33	0·74	13·13	2·35	—	—
4.	29·66	21·17	n. best.	n. best.	13·34	2·28	—	—
Mittel :	29·67	21·26	33·09	0·74	13·33	2·32	100·41	4·037.

E. F. Neminar (4) analysirte *Mejonit* vom Vesuv in sorgfältig ausgesuchtem Materiale :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
42·36	32·09	21·45	0·31	1·35	0·76	1·01	100·33	2·716 bei 16°.

Indem Er das Wasser als wesentlich betrachtet, führt Ihn die Analyse auf die Formel


$$Na_2O, 14CaO, 11Al_2O_3, 26SiO_2, 2H_2O$$

die sich vielleicht auch als


$$2(7CaO, 5Al_2O_3, 10SiO_2) + (Na_2O, Al_2O_3, 6SiO_2, 2H_2O)$$

auffassen läſst.

J. V. Janovsky (5) untersuchte den *Cronstedtit* (6) von

(1) Min. Mitth. 1875, 75; Ann. Chem. 178, 196; Jahrb. Min. 1875, 748. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 934. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1297. — (4) Min. Mitth. 1875, 51; Jahrb. Min. 1875, 747. — (5) J. pr. Chem. [2] 11, 378; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 989; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 243; Jahrb. Min. 1876, 66. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1860, 770.

Pribram von Neuem und bezieht die gefundenen Werthe auf die Formel 3 RO, Fe_2O_3, 2 SiO_2, 4 H_2O, worin R = Fe, Mg, Mn.

SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
21·30	32·34	29·23	1·25	4·51	11·90	100·53	3·351.

V. v. Zepharovich (1) bestimmte an den analysirten Krystallen die Form $^1/_4 R ^9/_2$, an solchen von Cornwall 0 R, R und 3 R mit den Winkeln 0 R : R = 75°51′, 0 R : 3 R = 85°12′ und an Cronstedtiten aus Brasilien 0 R und 3 R, mit 0 R : 3 R = 84°56′.

Nach F. A. Anger (2) ist der *Glaukonit* nicht amorph, sondern doppelt brechend. — F. Dewalque (3) analysirte den in Belgien als glaukonitischen Sand weit verbreiteten *Glaukonit*, den Er auf die Formel 3 RO, 2 R_2O_3, 4 SiO_2, 3 H_2O mit RO = (Fe, K_2, Ca, Mg, Na_2)O und R_2O_3 = (Al, $Fe)_2O_3$ bezieht.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
50·42	4·79	19·90	5·96	3·21	2·28	7·87	0·21	5·28

Spur von Phosphorsäure. — Summe = 99·92.

A. Knop (4) publicirt eine von J. Ebert ausgeführte Analyse des *Pyrosklerits* aus dem Kalksteinbruche von St. Philipp bei S. Marie aux mines, Elsafs.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	H_2O	Summe
38·7	16·1	6·1 [1])	25·9	0·5	12·8	100·1.

[1]) Die vorhandene Kohlensäure ist nach Menge zu gering, um allen Kalk als beigemengten Kalkspath zu betrachten.

J. P. Cooke (5) setzt Seine (6) Untersuchungen über die *Vermiculite* fort. Wir entnehmen der Arbeit folgende zwei von F. A. Gooch ausgeführte Analysen neu beschriebener Varietäten.

1. Lerni, Delaware County, Pennsylvania. Seegrün, hexagonale Tafeln. — 2. Pelham, Massachusets. Grüngelb, dem Culsageeit ähnlich.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 71, 276; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 248; Jahrb. Min. 1875, 745. — (2) Min. Mitth. 1875, 158. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 422. — (4) Jahrb. Min. 1875, 70. — (5) Phil. Mag. [illegible], 185; Proceedings of the American acad. of arts and sciences 1875, 453. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1266.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	33·03	12·93	7·02	0·50	29·64	11·68	99·80	2·368 bis 2·409
2.	41·27	15·19	4·14	—	28·25	11·32	100·17	2·160 bis 2·161

Außerdem Spuren von K_2O und Li_2O.

G. W. Hawes (1) analysirte einen Chlorit, der mit Quarz und Kalkspath eiergrofse Mandeln in einem „Trapp" der Farmington Hills (2) bildet. Er identificirt das Mineral mit Liebe's *Diabantachronnyn* (3), kürzt aber diesen Namen in *Diabantit*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
1.	33·23	11·13	2·37	25·09	0·40	1·07	16·48	0·25	9·89
2.	33·25	11·02	2·15	25·12	0·42	1·15	16·54	0·25	9·93
3.	33·65	10·93	2·95	24·24	0·38	0·72	16·56	0·33	10·04
4.	33·70	10·75	2·77	24·48	0·38	0·73	16·48	0·33	10·01

Summe : 1. = 99·91 ; 2. = 99·88 ; 3. = 99·80 ; 4. = 99·58. — Spec. Gew. = 2·79.

Weitere *Chlorit*analysen siehe unter Geologie (Serpentinisirung).

Silicate mit Titanaten, mit Boraten, mit Sulfaten, mit Fluoriden und mit Chloriden.

E. F. Neminar (4) beschreibt *Titanit* als für Oesterreichisch-Schlesien neu aus einem syenitartigen Gesteine (aus Orthoklas, Quarz und zersetztem Diallag bestehend), das körnigem Kalke eingelagert ist. Der Fundort liegt südlich von Friedberg. — H. Credner (5) publicirt die von Schmöger ausgeführte Analyse eines *Titanits* aus Syenitgranit, welcher einen Gang im Eklogit von Waldheim, Sachsen, bildet. Der Titanit zeichnet sich durch Gehalt an Thonerde und Yttererde aus, steht also dem von Groth (6) aus dem Plauenschen Grunde beschriebenen, von Dana (7) *Grothit* genannten nahe.

(1) Sill. Am. J. [3] 9, 454. — (2) Vgl. diesen Jahresber. unter Geologie (Basalt). — (3) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1307. — (4) Min. Mitth. 1875, 119. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 27, 202. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1866, 948. — (7) Dana, System of Mineralogy, 5th Edition, 386.

TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	YO	CaO	Summe
37·45	31·87	4·79	3·13	0·88	22·38	100

Von anderen auf dem Gange auftretenden Mineralien ist eine alkalihaltige *Hornblende (Arfvedsonit)* und *Zirkon* (mitunter mit vorherschendem 3P3) bemerkenswerth.

Nach C. Zerrenner (1) ist der Fundort der spiefsigen *Turmalin*krystalle der Hörnl- oder Hörnelberg (nicht Hörlberg) bei Schneiderberg unweit Lam im bayerischen Walde. — F. Zirkel (2) wies *Turmalin* als mikroskopischen Bestandtheil vieler Taunusschiefer, sowie des Wetzschiefers von Recht im hohen Venn nach, F. A. Anger (3) fand ihn, mitunter sogar in deutlichen hemimorphen Krystallen, in Thonschiefern und Schieferthonen.

A. Knop (4) veröffentlicht eine mikrochemische Reaction der Glieder der *Hauyn*familie. Er erhitzt den Gesteinsschliff, in welchem die betreffenden Mineralien nachgewiesen werden sollen, in einem Platintiegel wenige Minuten lang mit Schwefelblumen, worauf die etwaigen Querschnitte von Hauyn und Nosean schön himmelblau erscheinen. Ob sich die Reaction auch auf Sodalith ausdehnt, konnte noch nicht constatirt werden, dagegen wurde nachgewiesen, dafs sie bei Feldspathen, Nephelin, Leucit, Apatit und Natrolith *nicht* eintritt.

E. S. Dana (5) giebt krystallographische Details über den *Chondrodit* der Tilly-Foster-Grube (6). Die Krystalle lassen sich auf die drei von Scacchi und vom Rath (7) aufgestellten Typen zurückführen. G. W. Hawes analysirte reinstes Material vom zweiten Typus.

SiO_2	MgO	FeO	Al_2O_3	F	Summe	Spec. Gew.
34·10	53·17	7·17	0·48	4·14	99·06	3·22
34·05	53·72	7·28	0·41	3·88	99·34	

(1) Min. Mitth. 1875, 40. — (2) Jahrb. Min. 1875, 628. — (3) Min. Mitth. 1875, 153. — (4) Jahrb. Min. 1875, 74. — (5) Sill. Am. J. [3] 10, [illegible]; Jahrb. Min. 1875, 311 u. 870. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1162; f. 1874, 1284. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1161.

E. Ludwig (1) publicirt Analysen des *Pyrosmaliths* von Nordmarken. Die Untersuchung führt zur empirischen Formel $Si_8Fe_5Mn_5H_{14}O_{32}Cl_2$ = 4 FeO, 5 MnO, 8 SiO_2, $FeCl_2$, 7 H_2O (unter B berechnet).

	SiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Cl	Summe	O[1])	Rest
A (gef.)	34·66	27·05	25·60	0·52	0·93	8·31	4·88	101·95	1·10	100·85
B (ber.)	34·88	26·16	25·80	—	—	9·16	5·16	—	—	—

[1]) Als dem Cl äquivalente Menge in Abzug zu bringen.

Titanate, Niobate, Vanadinate. Wolframiate.

N. v. Kokscharow (2) unterwarf eine Reihe *Perowskit*krystalle genauen Messungen, welche übereinstimmend auf ein tesserales System hinweisen. Das Verhalten im polarisirten Lichte ist das einer optisch-zweiaxigen (nicht wie Hessenberg angiebt: optisch-einaxigen) Substanz, ein Widerspruch, der sich nicht vollkommen erklären läfst, dessen Ursache aber wohl in der innern Structur der Krystalle, wie bei dem Boracit, zu suchen ist. Ferner stellte sich heraus, dafs die meisten russischen Perowskite keine einfachen Krystalle, sondern Penetrationszwillinge sind. — Des Cloizeaux (3) constatirte gleichfalls die tesserale Natur des *Perowskits* an den Krystallen von Zermatt und führt die optischen Abnormitäten auf Zwillingsbildung und fremde Einschlüsse doppelbrechender Lamellen zurück.

A. Knop (4) erweitert Seine Mittheilungen (5) über den *Pyrochlor* aus den Kalksteinen des Kaiserstuhlgebirges und stellt denselben im Hinblick auf einen sehr geringen Fluorgehalt (1·28 bis 1·82 Proc.), auf das Fehlen der Titan- und Thorsäure als selbstständige Mineralspecies unter dem Namen *Koppit* auf.

(1) Min. Mitth. 1875, 211; Jahrb. Min. 1876, 305. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 20, 276; Jahrb. Min. 1875, 741. — (3) Jahrb. Min. 1875, 279. — (4) Jahrb. Min. 1875, 67. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1165.

A. Frenzel (1) erhielt künstlichen *Pucherit* (2) in braunen Kryställchen der Combination 0P . ∞P durch Eintrocknen einer Mischung von salpeters. Wismuthoxyd und Chlorvanadin im Exsiccator über Schwefelsäure.

Nach Demselben (3) ist das Vanadinblei von Wanlock Head, Dumfriesshire, meist kein Vanadinit (der jedoch dem Fundorte nicht vollkommen fehlt), sondern *Descloizit*.

1. und 2. *Descloizit* in kleinen Kugeln von lichtgrau-gelber bis brauner Farbe auf Galmei und eisenschüssigem Quarze. Weitere Chlorbestimmungen ergaben : 0·65, 1·48, 1·63, 1·70 Proc. Controlbestimmungen des Bleioxyds lieferten : 69·59 und 72·12 Proc. — 3. Werthe der Formel 9 (2 PbO, V_2O_5) + $PbCl_2$. — 4. *Vanadinit* in undeutlichen Krystallen von lichtgelber Farbe.

	PbO	V_2O_5	P_2O_5	Cl	Pb	Summe	Spec. Gew.
1. (gef.)	72·12	22·40	4·70	—	—	99·22	6·75 bei 20°
2. (gef.)	72·96	22·04	2·90	1·22	—	99·12	—
3. (ber.)	67·65	27·67	—	1·19	3·49	100	—
4. (gef.)	77·04	16·92	2·72	2·24	—	98·92	—

J. A. Krenner (4) beschreibt *Wolfram*, der sich in dünnen Lamellen mit Adular, Eisenkies, Arsenkies, Strahlkies und etwas Kupferkies auf den Klüften des zersetzten Trachyts von Leves-Bánya bei Felsö-Bánya vorfindet. An den Krystallen liefsen sich 12 Formen (darunter 6 für Wolfram neue) beobachten, von denen die beiden Pinakoïde und zwei sehr steile Hemidomen die vorherrschendsten sind. Die Identität mit Wolfram wurde durch Winkelmessungen sowie durch die qualitative Analyse bewiesen.

Phosphate, Arseniate.

N. v. Kokscharow (5) bespricht durchsichtige *Monazit*-krystalle aus dem östlichen Sibirien. — C. Klein (6) beschreibt

(1) Jahrb. Min. 1875, 680. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1168; f. 1872, 1129. — (3) Jahrb. Min. 1875, 673. — (4) Min. Mitth. 1875, 9; Jahrb. Min. 1875, 648. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 747. — (6) Jahrb. Min. 1875, 337 u. 369; vgl. aufserdem Jahrb. Min. 1875, 852.

als grofse Seltenheit kleine *Xenotim*krystalle, die unter gleichen Verhältnissen wie der Anatas (1) im Binnenthale auftreten. Sie stellen die Combination P.∞P.3P3 (P mit einem Randkantenwinkel = 82°2′) dar und stimmen mit dem Vorkommen vom St. Gotthard (G. vom Rath), Hitteröe (Brezina) und Tavetschthal (Hessenberg), nicht aber mit Kenngott's *Wiserin* überein. — F. Radominski (2) stellte Monazit und Xenotim künstlich dar.

A. Kenngott (3) unterwirft die von M. Siewert (4) ausgeführten Analysen von *Triplit* einer erneuten Berechnung.

G. Tschermak (5) beschreibt ungewöhnlich grofse (5 bis 8 cm) *Apatit*krystalle von tafelförmigem Typus aus dem Sulzbachthal. — W. C. Brögger und H. H. Reusch (6) geben eine eingehende Schilderung der *Apatit*vorkommen Norwegens. Wir entnehmen der Arbeit aufser sonstigen Mineralanalysen auch die von Waage ausgeführten zweier Apatite von Oedegården.

1. Grünlichweifs. — 2. Hellroth.

	X[1])	H_3PO_4	Cl	CaO	Y[2])	Summe
1.	1·9	41·7	8·5	n. best.	n. best.	—
2.	0·8	41·1	5·8	51·0	0·6	99·3

1) Unauflöslich. — 2) Glühverlust.

Die Apatitgänge sind nach den Verfassern eruptiv und zu gleicher Zeit oder unmittelbar später entstanden, als der mit ihnen eng verknüpfte Gabbro (7). — H. Wolf (8) publicirt die von W. Kallman ausgeführte Analyse eines *Phosphorits* von Rojach im Lavantthale. Es bildet derselbe Concretionen im oberen Theile eines Mergellagers, welches in einer Mächtigkeit von 1·5 m im Hangenden tertiärer Kohlen auftritt.

SiO_2	P_2O_5	CO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	X[1])	Summe
3·73	29·680[2])	6·238	2·97	42·251	0·206	14·78	99·850

1) Organische Substanz und Wasser, davon 4·183 Proc. C und 1·028 Proc. H. — 2) Entsprechend 69·858 Proc. $Ca_3P_2O_8$.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1204. — (2) Compt. rend. 80, 304; Bull. soc. chim. [2] 23, 175; Am. Chemist (1875) 6, 218. — (3) Jahrb. Min. 1875, 171. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1185. — (5) Min. Mitth. 1875, 208. — (6) Zeitschr. geol. Ges. 27, 646; Jahrb. Min. 1876, 196 u. 307. — (7) Vgl. diesen Jahresber. S. 1216. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 145.

M. Bauer (1) discutirt die v. Kobell'schen (2) Analysen von *Kjerulfin* und *Wagnerit* und glaubt folgende Formeln annehmen zu können :

Wagnerit : $3\,RO, P_2O_5 + RF_2$, worin $Mg : Na_2 : Ca = 19 : 2 : 1$
Kjerulfin : $2\,(3\,RO, P_2O_5) + RF_2$, worin $Mg : Ca : Na_2 = 34 : 5 : 1$

W. C. Brögger und H. H. Reusch (3) fanden *Kjerulfin*krystalle (4). Dieselben sind rhombisch mit einem 120° nahestehenden Prismawinkel und von säulenförmigem Typus durch ∞P und $\infty \breve{P} \infty$.

E. F. Neminar (5) beschreibt *Vivianit*, der sich in ziemlicher Menge in den Poren des Raseneisensteines von Leskowetz bei Friedek, Oesterreichisch-Schlesien, vorfindet.

J. H. Collins (6) bestätigt eine ältere Angabe des Vorkommens von *Wavellit* auf zersetztem Granit zu Stenna Gwynn bei St. Austell, Cornwall.

A. H. Church (7) untersuchte bei Gelegenheit neuer Funde in Cornwall die Zusammensetzung des *Kalkuranglimmers*, namentlich hinsichtlich des Wassergehaltes.

1. und 2. Schwefelgelbe Krystalle aus Cornwall. — 3. und 4. Centimeterdicke Kruste unregelmäſsig aggregirter Krystalle von citrongelber Farbe, Autun. — 5. Kleinere Krystalle, mehr schwefelgelb gefärbt, Autun.

		1.	2.	3.	4.	5.
Wasserverlust	über Schwefelsäure	n. best.	8·24	9·08	8·38	3·48
„	im Vacuum	„ „	n. best.	5·28	n. best.	4·96
„	bei 100°	13·8	6·90	n. best.	7·29	6·75
„	bei Rothgluth	4·85	4·12	5·28	4·02	5·15
Uranoxyd		60·00	n. best.	61·34	n. best.	60·87
Kalk		5·01	„ „	5·24	„ „	5·31
Phosphorsäureanhydrid		13·84	„ „	14·97	13·66	13·49

Aus der Constanz des Wasserverlustes in trockener Luft und im luftleeren Raume schlieſst Church, daſs auch dieses Wasser nicht als hygroskopisch, sondern als chemisch, wenn auch leicht,

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 230. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1185. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 27, 675. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1185. — (5) Min. Mitth. 1875, 207. — (6) Chem. News 32, 241. — (7) Chem. Soc. J. [2] 13, 109.

gebunden anzusehen ist, wie sich denn auch die Krystalle durch die Entziehung dieses Wassers physikalisch verändern : undurchsichtig und spröd werden. Der ursprüngliche Kalkuranglimmer würde hiernach $10 H_2O$ enthalten und im Vacuum nicht weniger denn $8 H_2O$ verlieren. *Kupferuranglimmer* enthält nach analogen Untersuchungen ursprünglich $8 H_2O$, wovon unter der Luftpumpe $6 H_2O$ entweichen.

N. St. Maskelyne (1) vervollständigt Seine (2) Angaben über *Andrewsit*. Die chemische Analyse führt nach Abzug von etwas Brauneisen und Kieselsäure als Verunreinigung auf die Formel :



$$2 (2 Fe_3P_2O_8 + Fe_2H_2O_4) + CuH_2O_2 = CuO, 6 Fe_2O_3, 4 P_2O_5, 8 H_2O.$$

Das Mineral bildet kugelförmige oder scheibenförmige Aggregate von radialfaseriger Structur und dunkelgrüner Farbe. Oft wird der Kern der kleinen Kugeln von einem gegen den Andrewsit scharf absetzenden braungelben Mineral gebildet, das die Zusammensetzung B zeigt und der Formel



$$Fe_3P_2O_8 + 2 Fe_2H_2O_4 + Fe_4H_6O_9 = 5 Fe_2O_3, P_2O_5, 5 H_2O$$

entspricht, in welcher Maskelyne die Eisenoxydhydrate wegen der Homogenität des Materials als wesentlich, nicht als Beimengungen betrachtet. Ueber den Kugeln findet sich theils ein dünner Ueberzug, theils Krystalle von hellerem Grün, die von Maskelyne mit Ullmann's *Chalkosiderit* identificirt werden und die Zusammensetzung C zeigen. Es würde sich hiernach die alte Angabe Ullmann's bestätigen, nach welcher Chalkosiderit eine selbstständige kupferhaltige Species ist, während man ihn bislang mit dem Grüneisenstein vereinigte. Die Krystalle sind triklinisch mit den Winkeln 93°30′, 92°59′, 107°41′ und den Axen a : b : c = 1 : 0·79097 : 0·60478. Die unten reproducirten Analysen wurden von Flight ausgeführt.

A. Andrewsit. — B. Das den Kern der Andrewsitkugeln bildende Mineral. — C. Chalkosiderit.

(1) Chem. Soc. J. [2] 13, 586; Jahrb. Min. 1875, 872. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1174.

	Fe_2O_3	U_2O_3	Al_2O_3	FeO	CuO	P_2O_5	As_2O_5	H_2O	MnO	CaO	SiO_2
A.	44·639	—	0·916	7·109	10·857	26·088	—	8·791	0·597	0·094	0·498
B.	73·917	—	—	—	Spur	12·280	—	7·847	Spur	4·309	1·486
C.	42·810	Spur	4·449	—	8·148	29·929	0·609	14·999	—	—	—

Summen : A. = 99·584 ; B. = 99·838 ; C. = 100·944. Spec. Gew. A. = 3·475 ; B. = 3·108. In B. Spur von CO_2.

J. Vála und R. Helmhacker (1) untersuchten böhmischen *Delvauxit* (*Borickit*, Dana). Das Mineral ist außerordentlich hygroskopisch, hat lufttrocken ein specifisches Gewicht von 1·85 bis 2·25, unter Chlorcalcium völlig ausgetrocknet 2·697 bis 2·707. Die Analysen führen auf 2 CaO, 5 Fe_2O_3, 2 P_2O_5, 16 H_2O oder auch CaO, 2 Fe_2O_3, P_2O_5, 7 H_2O.

Des Cloizeaux (2) bestätigt und vervollständigt J. M. Blake's (3) krystallographische Angaben über Brush's *Durangit*.

A. Frenzel (4) belegt mit dem Namen *Chlorotil* ein neues Mineral von der Grube Eiserner Landgraf bei Schneeberg, das bislang für Kerstenit gehalten worden war. Dasselbe ist spargel- bis apfelgrün und bildet haarförmige Krystalle, parallelfaserige und derbe Massen. Eine vorläufige Analyse ergab 41 Proc. CuO, 41 Proc. As_2O_5 (mit etwas P_2O_5) und 18 Proc. H_2O und wird auf die Formel 3 CuO, As_2O_5 + 6 H_2O (5) bezogen. Spätere Mittheilungen (6) geben Zinnwald, Saalfeld und Kamsdorf in Thüringen, sowie Carrisal in Chile als weitere Fundorte an, lassen die Möglichkeit offen, daſs es sich um *zwei* verschiedene Arseniate handelt und bezeichnen die Formen als vermuthlich zum rhombischen System gehörig.

A. Schrauf (7) publicirt Messungen an Krystallen des *Wapplerits* (8), die trikline, dem monoklinen Krystallsystem sehr nahe stehende Formen mit dem Axenverhältnisse 0·9125 :

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 317. — (2) Ann. chim. phys. [5] 4, 401; Jahrb. Min. 1875, 412. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1236. — (4) Min. Mitth. 1875, 42 ; Jahrb. Min. 1875, 537. — (5) Unter Benutzung einer Correctur in Jahrb. Min. 1875, 517. — (6) Jahrb. Min. 1875, 517 u. 686. — (7) Jahrb. Min. 1875, 290. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1273.

1 : 0·2660 und den Winkeln 89°25′, 95°20′ und 89°30′ bilden. Haidinger's *Rößlerit* (1) wird auf präexistirenden Wapplerit zurückgeführt, aus welchem er durch Aufnahme von etwas Magnesia und 1 H_2O entstanden ist. Bei zweckentsprechender Stellung läßt sich die Identität der Formen nachweisen. — F. Sandberger (2) fand *Wapplerit* (3) bei Wittichen, Riechelsdorf und Bieber, *Haidingerit* bei Wittichen, *Rößlerit* (4) ebendort. Den Rößlerit von Bieber und Wittichen hält F. Sandberger für eine selbstständige Species, während Er hinsichtlich desjenigen von Joachimsthal A. Schrauf's (5) Ansicht theilt.

F. Posepny (6) fand als für Ungarn neu *Würfelerz* in Königsberg bei Schemnitz.

A. v. Lasaulx (7) beschreibt *Skorodit* in scharf ausgebildeten Krystallen von Dernbach bei Montabaur, Nassau.

J. W. Mallet (8) belegt ein für ein Silbererz gehaltenes Mineral von der Guanaceré-Grube im Staate Chihuahua, Mexico, mit dem Namen *Achrematit*. Bei makroskopischer Untersuchung ist das Mineral von leberbrauner Farbe, die sich aber unter dem Mikroskope als von beigemengtem Brauneisen herrührend herausstellt, während die einzelnen kleinen Körner schwefelgelb bis orangeroth sind und nach optischen Untersuchungen zum quadratischen oder hexagonalen System zu gehören scheinen. Die durch die Analyse gefundenen Werthe (1a bis 3a) werden zunächst durch Abzug des beigemengten Brauneisens corrigirt (1b bis 3b) und sodann als eine Doppelverbindung eines Arseniats (Nr. 4) von der Mimetesitformel und eines Molybdats (Nr. 5) berechnet. Letzteres hat auf 100 reducirt die Zusammensetzung Nr. 6a oder, bei Vernachlässigung des Chlors, die unter Nr. 7a. Mallet läßt die Frage offen, ob dieses Molybdat auf die Formel Pb_3MoO_6 (Nr. 7b), oder unter Annahme eines fünfwerthigen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1031; f. 1867, 1003. — (2) Jahrb. Min. 1875, 858. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1273. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1031; f. 1867, 1003. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1003 und die vorausgehende Arbeit. — (6) Min. Mitth. 1875, 107. — (7) Jahrb. Min. 1875, 629. — (8) Chem. soc. J. [2] **13**, 1141.

Molybdäns (Atomgewicht = 80) auf eine dem Mimetesit und Pyromorphit analoge Formel $3 Pb_3Mo_2O_8 + PbCl_2$ (Nr. 6b) zu beziehen sei. Dagegen nimmt Er im Hinblick auf die Uebereinstimmung der Analysen, auf die Homogenität des Materials und auf mehrere Reactionen unbedingt eine chemische Verbindung zwischen dem Arseniat und Molybdat an, unter Einführung der Formel Pb_2Mo_5 für letzteres, wie 3 Arseniat zu 4 Molybdat.

	As_2O_5	P_2O_5	MO_3	Cl	Pb[1])	PbO	Fe_2O_3	H_2O[2])	Summe
1a. (gef.)	15·90	0·02	4·58	1·89	5·51	60·35	9·93	1·63	99·81
2a. (gef.)	16·25	0·03	4·40	1·88	5·48	62·32	8·53	1·38	100·27
3a. (gef.)	15·75	0·02	4·19	1·88	5·48	56·77	13·08	2·27	99·44
1b. (corr.)	18·02	—	5·19	2·14	6·25	68·40	—	—	100
2b. (corr.)	17·99	—	4·87	2·08	6·07	68·99	—	—	100
3b. (corr.)	18·73	—	4·98	2·24	6·52	67·53	—	—	100
4. (ber.)	18·25	—	—	1·88	5·47	53·08	—	—	100 (4. + 5.)
5. (ber.)	—	—	5·01	0·27	0·81	15·23	—	—	
6a. (corr.)	—	—	23·50	1·27	3·80	71·43	—	—	100
6b. (ber.)	—	—	23·96	2·36	6·89	66·79	—	—	99·03
7a. (corr.)	—	—	23·50	—	—	75·53	—	—	100
7b. (ber.)	—	—	24·41	—	—	75·59	—	—	100

[1]) Dem Chlor äquivalente Menge. — [2]) Bei schwacher Rothgluth.

Außerdem Spuren von F, Cu und Ag. — Spec. Gew. = 5·965 bis 6·178.

Carbonate, Nitrate, Borate, Sulfate.

V. v. Zepharovich (1) beschreibt flächenreiche Krystalle von *Weifsbleierz* vom Hüttenberger Erzberge, Kärnthen, A. Sadebeck (2) einen Zwillingskrystall von der Grube Diepenlienchen bei Aachen.

C. Doelter (3) erwähnt eine besonders schöne *Aragonit*stufe von Herrengrund. Theilweise ist der Aragonit in Kalk-

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 75. — (2) Pogg. Ann. 156, 558; Jahrb. Min. 1876, 302. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 214.

spath umgewandelt. Nach einer von Nentwich ausgeführten Analyse enthält der Herrengrunder Aragonit :

$CaCO_3$	$SrCO_3$	H_2O	Fe_2O_3	Summe
98·62	0·99	0·17	0·11	99·89.

V. v. Zepharovich (1) bespricht *Aragonit*krystalle von Eisenerz und Hüttenberg, H. Laspeyres (2) solche aus den Drusen des Melaphyrs von Idar.

N. St. Maskelyne (3) berichtet über einen *Kalkspath*krystall (Scalenoëder) aus Island im Gewichte von 250 kg. — N. von Kokscharow (4) beschreibt russische *Kalkspathe*; F. Hessenberg (5) an einem Krystall von Andreasberg das neue Skalenoëder $-\frac{1}{8}$R15; G. vom Rath (6) einen flächenreichen Krystall aus dem Ahrenthale bei Brunneck, Tirol. Derselbe wird von einem Rhomboëder, sieben Scalenoëdern und einem Prisma gebildet. — Nach A. Frenzel (7) kommen auf Klüften des Syenits im Plauenschen Grunde bei Dresden hemimorphe *Kalkspath*krystalle vor. Dieselben sind neben ∞R einerseits durch 0R . R2 . $-\frac{1}{2}$R, andererseits nur durch 0R begrenzt. Krystalle, welche beiderseits gleichmäſsig ausgebildet sind, zeigen eine leichte Trennbarkeit nach 0R, eine Art Spaltbarkeit, von dieser aber dadurch verschieden, daſs sie sich auf eine bestimmte Ebene beschränkt, nicht aber auf alle Richtungen parallel zu 0R ausdehnt. — Nach C. v. Hauer und C. John (8) enthält ein *Kalkstein* von Nikolsburg, Mähren :

$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3	Unlöslich
99·26	0·42	0·22	0·10.

J. Brix (9) analysirte eine Erde, welche in Hungerszeiten zu Neograd, Ungarn, gegessen werden soll. Sie besteht wesentlich aus *Kalkspath*.

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **71**, 258; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 242; Jahrb. Min. 1875, 744. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 741. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 464. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 878. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 647. — (6) Pogg. Ann. **155**, 48; Jahrb. Min. 1875, 647. — (7) Jahrb. Min. 1875, 683. — (8) Jahrb. geol. Reichsanst. **25**, 146. — (9) Aus Pharm. Centralblatt in Am. Chemist (1875) **6**, 139.

CO_2	CaO	MgO	X[1])	Fe_2O_3	Al_2O_3
40·357	51·488	0·110	5·545	0·158	2·272.

[1]) Flüchtige Substanzen.

Brix berechnet hieraus aufser dem Gehalt an flüchtigen Substanzen 91·961 Proc. Kalkspath und 2·453 Proc. Thon. — Zahlreiche *Kalkstein*- und *Dolomit*analysen siehe Geologie unter Dolomitisirung.

A. v. Koenen (1) beschreibt bis 17 mm grofse *Braunspath*rhomboëder auf Bleiglanz und Quarz aufsitzend von der Grube Bleialf bei Call, Eifel. Eine von E. Schmidt ausgeführte Analyse ergab :

$CaCO_3$	$FeCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	Summe
51·534	25·557	18·931	6·257	102·279.

C. John (2) fand *Bitterspath*rhomboëder vom Rodellaberg, Südtirol, aus 56·88 Proc. $CaCO_3$ und 43·12 Proc. $MgCO_3$ zusammengesetzt.

A. v. Lasaulx (3) publicirt eine kurze Notiz über das *Magnesit*vorkommen von Baumgarten, Frankenstein, Schlesien.

C. v. Hauer und C. John (4) analysirten *Eisenspath* von den Bindtner- und Klein-Hniletzer Gruben bei Iglo, Ungarn.

1. Grober Gang, Martini Dreifaltigkeitsgrube. — 2. Robertigang, gleichnamige Grube. — 3. Josefigang, Josefi-Ludovicigrube. — 4. Vasmezögang, Vasmezögrube. — 5. Rinnergang, gleichnamige Grube. — 6. Conradgang, gleichnamige Grube. — 7. Petri-Pauligang, gleichnamige Grube.

	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	X[1])	Al_2O_3
1.	86·0	2·6	0·3	6·7	3·3	0·8
2.	88·2	2·9	0·2	7·0	0·8	0·4
3.	87·0	3·0	0·3	8·0	0·6	0·5
4.	70·1	2·8	0·4	6·8	18·7	0·8
5.	84·5	3·8	0·9	7·5	3·3	0·7
6.	86·4	3·8	1·1	7·2	0·2	0·4
7.	82·5	3·5	1·2	8·2	2·9	0·9

[1]) Unlöslich.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 88. — (2) Min. Mitth. 1875, 178; Jahrb. Min. 1876, 69. — (3) Jahrb. Min. 1875, 630. — (4) Jahrb. geol. Reichsanst. 25, 201.

Daubrée (1) beschreibt neugebildeten *Eisenspath* in deutlichen Krystallen, welche ein in den Quellen von Bourbon l'Archambault aufgefundenes Stück metallischen Eisens überziehen.

B. J. Harrington (2) nennt *Dawsonit* eine monoklinische Mineralspecies aus einem trachytischen Gestein von Mc Gill College, Canada. Die Analysen weisen auf ein Carbonat von Aluminium und Natrium hin, oder, was etwas wahrscheinlicher sein dürfte, auf ein mit Natriumcarbonat verbundenes Thonerdehydrat.

Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2	SiO_2	Summe
32·84	Spur	5·95	20·20	0·88	11·91	29·88	0·40	101·56
32·68	0·45	5·65	20·17		10·32	30·72	—	100

Spec. Gew. = 2·40.

G. F. Cole (3) giebt nähere Notizen über die *Salpeter*districte Perus. Dieselben berühren die Gewinnungsart, die Ausfuhr, das Vorkommen, die Entstehung u. s. w. des Salpeters. — A. T. Machattie (4) analysirte *Natronsalpeter* (*Caliche* der Südamerikaner) aus Peru.

1. Weiſse zusammenhängende Massen. — 2. Braune, weniger feste, mit erdigen Beimengungen verunreinigte Massen.

	$NaNO_3$	$NaJO_3$	NaCl	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	X[1])	H_2O
1.	70·62	1·90	22·39	1·80	0·87	0·51	0·92	0·99
2.	60·97	0·73	16·85	4·56	1·31	5·88	4·06	5·64

1) Unlöslich.

Eine aus 1. in Peru dargestellte Mutterlauge zeigte das spec. Gew. 1·4401 und enthielt im Mittel aus fünf Bestimmungen 0·56 Proc. J, 0·873 Proc. $NaJO_3$ entsprechend.

Nach F. Berwerth (5) hat sich der *Ludwigit* (6) neuerdings auch stängelig vorgefunden und ähnelt dann äuſserlich sehr dem Turmalin.

G. Krause (7) fand in dem gelb gefärbten *Boracit* von Staſsfurt 0·58 bis 4·00 Proc. Fe_2O_3, doch niemals, wie Bischof angiebt, bors. Eisenoxydul.

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1201. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 91. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 264 u. 305. — (4) Chem. News 31, 263. — (5) Min. Mitth. 1875, 42. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1278. — (7) Arch. Pharm. [3] 6, 325.

G. vom Rath (1) theilt eine Notiz Scacchi's mit, wonach die Krystalle des *Aphthalos* von Racalmuto und vom Vesuv rhomboëdrisch sind, während sie G. vom Rath selbst rhombisch (nach dem Typus der Aragonitszwillinge) deutet.

A. Frenzel (2) beschreibt Krystalle von *Bleivitriol* vom Weifse Rose Gang bei Eleonore Erbstollen zu Langenstriegis, Sachsen (3). Dieselben treten in dreierlei Typen: horizontalsäulenförmig (1/4 P̄∞ . ∞P), pyramidal (P . 2P, mitunter außerdem ∞P) und aufrechtsäulenförmig (bisher am Bleivitriol unbeschrieben: ∞P . ∞P̆2 . ∞P̆∞ . P̆∞ . 0P) auf. — V. v. Zepharovich (4) schildert flächenreiche *Bleivitriol*krystalle vom Hüttenberger Erzberge, Kärnthen.

F. Sandberger (5) publicirt die von Rohrbeck ausgeführte Analyse eines *Schwerspaths* von der Grube Clara (6) am Schwarzen Bruche im hintern Rankachthale, einem Seitenthale der Wolf im badischen Schwarzwalde. Das Mineral kommt in kammartigen Aggregaten und in grofsen Krystallen der Combination ∞P̆∞ . ∞P̆2 . P̆∞, seltener P, auf schmalen Klüften des aus weifsem Schwerspathe bestehenden, circa 7·2 m mächtigen Ganges vor und ist offenbar im Zustande beginnender Zersetzung.

$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	H_2O	Summe	Spec. Gew.
90·31	9·27	Spur	0·90	100·48	4·353.

Eine diesen Schwerspath überragende jüngere Generation ist chemisch reines Baryumsulfat in farblosen oder blafsbläulichen Krystallen der Form ∞P̆∞ . P̄∞ . ∞P̄∞ . P̆∞ mit dem spec. Gew. = 4·478.

A. Kenngott (7) beschreibt Zwillingsbildungen an *Cölestin*krystallen aus Sicilien. — Gouvenain (8) bespricht *Cölestin*, der sich in der Quelle von Bourbon-l'Archambault theils auf Bronzemünzen, theils an den Quellwandungen neu gebildet hat.

G. Tschermak (9) erwähnt *Anhydrit* aus den Gypsen,

(1) Jahrb. Min. 1875, 620. — (2) Jahrb. Min. 1875, 684. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1246. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 75. — (5) Jahrb. Min. 1875, 382. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1208. — (7) Jahrb. Min. 1875, 293. — (8) Vgl. diesen Jahresber. S. 1201. — (9) Min. Mitth. 1875, 203.

welche den vermuthlich silurischen Schiefern am Semmering, Niederösterreich, eingelagert sind.

H. Laspeyres (1) publicirt krystallographische Bemerkungen zum *Gyps* und bespricht insbesondere die Krystalle von Eichstädt bei Merseburg, vom Papelsberg am Siebengebirge und von Eisleben, sowie die Biegsamkeit und Spaltbarkeit des Gypses. — A. T. Machattie (2) beschreibt einen Hügel an der Poststation White Mountain im südlichen Utah, der aus einem *Gyps*sande zusammengesetzt ist. Die einzelnen Theilchen erscheinen unter dem Mikroskope als faserige, vom Wasser angefressene Gypskörnchen. Die Analyse ergab :

H_2O	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	X[1])	Y[2])	Summe
20·05	75·39	3·58	Spur	0·90	0·18	100.

[1]) Kieselige Substanz. — [2]) Verlust und schwache Spuren organischer Substanz.

G. Krause (3) wiederholte Seine Analysen des Staſsfurter *Bittersalzes* (4) mit ganz reinem Materiale. Dieselben zeigen mit der Formel $MgSO_4 + 7 H_2O$ vollkommen übereinstimmende Werthe, Krause glaubt aber in dem Umstande, daſs hier eine derbe Varietät anstatt der gewöhnlichen haarförmigen Aggregate vorliegt, Grund genug zu haben, den neuen Namen *Reichardtit* einzuführen.

1. bis 3. Staſsfurt. — 4. Leopoldshall. — 5. Formel.

	1.	2.	3.	4.	5.
Mg	9·79	9·80	9·88	9·77	9·76
SO_4	39·08	39·35	39·27	39·31	39·02
H_2O	51·20	51·10	51·20	51·20	51·22.

Spec. Gew. = 1·61 bis 1·71.

A. Frenzel (5) benutzte ein neues Vorkommen des in Freiberg auffallend seltenen *Zinkvitriols* von der Mordgrube, Vereinigt Feld bei Brand, zur Wiederholung von Analysen, welche der Formel $ZnSO_4 + 7 H_2O$ vollkommen entsprechen.

(1) Min. Mitth. 1875, 118; Jahrb. Min. 1876, 200. — (2) Chem. News 32, 56. — (3) Arch. Pharm. [3] 6, 41. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1281. — (5) Jahrb. Min. 1875, 675.

Das Mineral bildet theils krustenförmige Massen (A.), theils hohle Stalaktiten von brauner Farbe (B.), welche an Eisensinter erinnern und im Innern kleine unvollkommene Krystalle einschliefsen, an denen A. Schrauf die Formen ∞P . ∞P̆∞ . P . 2P̄∞ . P̆∞ . 2P̆∞ nachwies und das Parameterverhältnifs 1 : 0·9844 : 0·5593 berechnete. Die ungleiche Ausbildung der gegenüberliegenden Flächen der Grundpyramide zeigt eine Tendenz zu der am Bittersalz bekannten Hemiëdrie. Im Wasser ist das Mineral unter Hinterlassung von Eisenoxydhydrat löslich. Bei 100° schmilzt es und verliert 39·75 Proc. Wasser.

	SO_3	ZnO	Fe_2O_3	CuO	MgO	H_2O	Summe
A.	29·52	21·58	—	—	6·18	42·72[1])	100
B.	26·80	19·88	6·41	0·91	1·78	43·70	99·48

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

V. v. Zepharovich (1) beschreibt *Linarit* vom Hüttenberger Erzberge, Kärnthen. — A. Frenzel (2) analysirte den von A. Stelzner (3) beschriebenen *Linarit* von der Grube Ortiz, Argentinien.

CuO	H_2O	$PbSO_4$	Summe	Spec. Gew.
20·22	4·69	74·42	99·33	5·06 bei 17°[1])

[1]) Stelzner fand 5·04 bis 5·28 bei 16°.

Nach G. Krause (4) hat sich in Stafsfurt neuerdings niemals mehr *Schönit* (5) gefunden, so dafs es sich wohl um ein früher zufällig entstandenes secundäres Product handelt.

Derselbe (6) analysirte *Polyhalit* von Stafsfurt:

A. Analyse. — B. Nach Abzug des unlöslichen Rückstands und des Chlornatriums.

	$CaSO_4$	$MgSO_4$	K_2SO_4	NaCl	H_2O	X[1])	Summe
A. (gef.)	32·53	13·11	24·82	18·17	10·58	0·95	100·16
B. (corr.)	40·14	16·17	30·62	—	13·05	—	99·98

[1]) Unlöslich.

A. Frenzel (7) fand auf Klüften des derben Schwerspaths

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 75. — (2) Jahrb. Min. 1875, 673. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1200. — (4) Arch. Pharm. [3] **6**, 325. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1865, 900. — (6) Arch. Pharm. [3] **6**, 409. — (7) Jahrb. Min. 1875, 685.

von dem Weiſse Rose Gang bei Eleonore Erbstollen zu Langenstriegis, Sachsen (1), ein *wasserhaltiges Eisensulfat* in radialblätterigen Partien von schwefel- bis citrongelber Farbe, oder in kleinen schwarzen sechsseitigen Krystallen der Form ∞P . 0P. Eine mit wenig Material ausgeführte Analyse scheint auf die Formel $2 Fe_2O_3, 5 SO_3 + 30 H_2O$ hinzuweisen.

F. Berwerth (2) analysirte zwei Sulfate, ein blätterig-schuppiges (A) und ein faseriges (B), von Königsberg in Ungarn, welche als *Keramohalit* bezeichnet waren, deren Zusammensetzung aber von der dieses Minerals nicht unbedeutend abweicht.

	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
A.	34·27	—	17·06	0·92	Spur	n. best.		45·05	97·30
B.	36·60	1·56	7·17	11·83	Spur	0·18	0·28	43·14	100·71.

A. v. Lasaulx (3) schildert ein neues Vorkommen von *Alaunstein* beim Dorfe Breuil, westlich von Issoire, Auvergne. Das Mineral ist weiſs, nur stellenweise etwas röthlich und enthält mikroskopisch nachweisbaren Quarz. Eine von Truchot ausgeführte Analyse ergab die Werthe unter A, aus denen Lasaulx nach Abzug der Kieselsäure die Zusammensetzung unter B berechnet.

	SO_3	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	SiO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	37·6	38·3	7·2	Spur	8·2	8·5	99·8	2·601
B. (corr.)	40·9	41·8	7·9	—	—	9·2	99·8	—

Aus dem Vorkommen (der Alaunstein umhüllt ein rothes, eisenschüssiges Thonlager) schlieſst Lasaulx auf eine Bildung des Alaunsteins durch vitriolescirenden Eisenkies.

N. v. Kokscharow (4) beschreibt *Jarosit* in schwärzlichbraunen Krystallen der Combination R . 0R von Beresowsk und bestimmte R zu 89°8′.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1246. — (2) Min. Mitth. 1875, 310. — (3) Jahrb. Min. 1875, 142. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 873.

Fluoride, Chloride, Chloride mit Carbonaten, Organoïde.

A. v. Lasaulx (1) beschreibt das Triakisoktaëder 4O als selbstständige Form am *Flufsspathe* von Striegau, Schlesien.

G. Krause (2) erwähnt faseriges *Steinsalz* und faserigen *Carnallit*, sowie blauen *Sylvin* von Stafsfurt. — L. Sohncke (3) bespricht die Lösungsfiguren an Steinsalzwürfeln.

Daubrée (4) fand unter den zu Bourbonne-les-Bains (5) neugebildeten Mineralien *Bleihornerz*. Dasselbe umhüllt in achtseitigen prismatischen Krystallen mit basischer Spaltbarkeit (sonst wird prismatische angegeben. Der Referent.) in dicken (bis zu 10 cm) Krusten zwei in Beton eingelassene Bleiröhren, welche von den Römern herrühren. Im Innern ist die eine der Röhren stark angefressen bis zur Durchlöcherung, die zweite umschliefst eine Bronzeröhre, offenbar eine Reparatur, welche deshalb veranlafst worden war, weil auch diese Röhre sich undicht erwiesen hatte. Die Bronze ist im Innern mit einer Haut von *Atacamit* überzogen. Ueber der Bleihornerzkruste hat sich mitunter ein Ueberzug von Bleiglanz, mit Gyps vermengt, gebildet.

A. Schmidt (6) publicirt einige kurze Notizen über *Fichtelit* und *Reten* (7) von Wunsiedel.

J. v. Schröckinger (8) untersuchte mehrere als *Bernstein* bezeichnete Harze. Die Analysen wurden von G. H. Dietrich ausgeführt.

1. Aus Sandsteinschiefer des Karpathensandsteines von Wamma, Bukowina. Rundliche Stücke, oft mit einem eisenkiesreichen Mergel überzogen, bilden Schnüre, die den Schiefer durchschwärmen; hyacinthroth, mitunter blutroth, selten weingelb. — 2. Aus Sandstein vom Bründl bei Lemberg, gelb bis bräunlich. — 3. Aus Sandstein von Mizun, Galizien. — 4. Aus Sandstein zwischen Höflein und Kritzendorf, Nieder-Oesterreich. — 5. Werthe der Formel $C_{11}H_{18}O_2$. — 6. Aus Sandstein von Podhorogysse bei Lemberg;

(1) Jahrb. Min. 1875, 184. — (2) Arch. Pharm. [3] 6, 325. — (3) Jahrb. Min. 1875, 938; vgl. Jahresber. f. 1874, 6. — (4) Compt. rend. 81, 182; Jahrb. Min. 1875, 874. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1199, 1200 u. 1225. — (6) Arch. Pharm. [3] 6, 538; N. Rep. Pharm. 24, 686. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1860, 475. — (8) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 134.

dunkelhoniggelb bis rothbraun. — 7. Werthe der Formel $C_{12}H_{16}O_2$. — 8. Aus kohleführendem Plänersandsteine von Skuč, Böhmen. — 9. Werthe der Formel $C_{13}H_{16}O_2$.

	C	H	O	S	Spec. Gew.	Schmelzpunkt
1. (gef.)	73·81	8·82	17·37	—	1·0 bis 1·12	326°
2. (gef.)	73·67	8·94	17·39	0·042	1·015	290°
3. (gef.)	74·26	8·57	17·17	0·04	1·02 bis 1·08	Ueber 300°
4. (gef.)	72·90	8·71	18·39	—	—	Ueber 300°
5. (ber.)	73·33	8·89	17·78	—	—	—
6. (gef.)	75·00	9·03	15·97	0·007	1·015	295°
7. (ber.)	75·00	8·33	16·67	—	—	—
8. (gef.)	76·80	8·33	14·87	0·035	1·092	280°
9. (ber.)	76·47	7·84	15·68	—	—	—

Nr. 1. enthielt 0·015 Asche mit 0·008 Fe_2O_3.

Die Harze von Wamma, Lemberg, Mizun und Höflein (Analyse Nr. 1 bis 4, Formel Nr. 5) werden unter dem Namen *Schraufit* zusammengefafst. Beigegeben ist der Arbeit eine Zusammenstellung der Analysen bernsteinartiger Harze, um auf die Nothwendigkeit der erneuten Untersuchung sogenannter Bernsteine hinzuweisen.

A. v. Lasaulx (1) nennt *Siegburgit* ein Harz, welches sich als Cement sandiger Concretionen in den Braunkohlensanden von Troisdorf und Siegburg vorfindet. Das Verhältnifs zwischen Sand und Harz in den Concretionen ist ein wechselndes : einmal wurden 33·87 Proc., ein ander Mal 54·28 Proc. Harz gefunden. Isolirtes Harz zeigt die Härte 2 bis 2·5, schmilzt leicht, brennt mit russender Flamme und ist in Aether und Alkohol theilweise, in Terpetinöl fast gar nicht löslich. Aus dem Destillate scheidet sich keine Bernsteinsäure aus. Zwei Analysen lieferten die von einander bedeutend abweichenden Werthe :

C	H	O
85·139	7·904	6·957
81·37	5·26	13·37.

Gleichzeitig ergab die Untersuchung eines als *Bernstein* bezeich-

(1) Jahrb. Min. 1875, 128.

neten Harzes aus der Braunkohle von Roisdorf, dafs *kein* Bernstein, sondern ein dem *Retinit* verwandter Körper vorliegt.

H. Frickhinger (1) beschreibt den in einem tertiären Letten im Ries aufgefundenen *Dysodil*. Unter dem Mikroskope geprüft besteht derselbe aus einer homogenen, nur selten an organische Structur erinnernden Masse mit eingebetteten tafelförmigen Krystallen. Von verunreinigendem Letten ist er nur unvollkommen zu trennen.

A. Roher Dysodil bei 100° getrocknet. — B. Nach Abzug der Asche.

	X[1]	C	H	N	S	O	H_2O
A.	69·464	19·853	3·82	0·189	0·601	5·843	0·73
B.	—	63·39	12·51	0·62	1·96	19·13	2·39.

1) Asche, hauptsächlich Thon und Kalk.

W. Skey (2) beobachtete, dafs Petroleum durch trockenen Thon wesentlich alterirt werde, indem derselbe gewisse Bestandtheile absorbirt. Aus dem Umstande, dafs hierbei aus dem Thone eine dem *Torbanit* ähnliche Substanz entsteht, glaubt Er auch die natürliche Bildung dieses bituminösen Minerals erklären zu können. Die Absorption selbst ist nach Ihm kein blofs physikalischer Vorgang, sondern ein chemischer, indem oxydirte Kohlenwasserstoffe saurer Natur von der Thonerde gebunden werden. Es wären demnach die erdigen Bestandtheile des Torbanits (nach den von Dana (3) zusammengestellten Analysen 19 bis 26 Proc.) nicht Verunreinigungen eines bernsteinartigen Körpers (wie man bisher annahm), sondern sehr wesentliche Bestandtheile eines organischen Salzes.

A. H. Church (4) beschreibt ein *Mineral aus Cornwall*, das in kleinen zarten Krystallen auf einer allophanähnlichen Substanz aufgewachsen vorkommt. Eine qualitative Analyse ergab H_2O, F, SiO_2 und FeO. Verlust bei 100° = 15·14 Proc., bei Rothgluth = 20·24.

(1) Verh. der Würzburger phys.-med. Ges. [2] 8, 238; N. Rep. Pharm. 24, 689; Jahrb. Min. 1875, 760. — (2) Chem. News 31, 16. — (3) System of Mineralogy, 5th Edition, 757. — (4) Chem. News 31, 153.

Pseudomorphosen, Versteinerungsmittel.

E. Döll (1) beschreibt eine Reihe *Pseudomorphosen* : *Manganspath nach Manganblende* von Nagyag, *nach Schwerspath* von Dognacska, *Fahlerz* von Pribram, in *Zinkblende, Rotheisen* und in ein Gemenge von *Kupferkies, Kupferglanz, Zinkblende* und *Bleiglanz* umgewandelt. Eine von J. Wolfbauer ausgeführte Analyse des Manganspaths in Formen des Schwerspaths ergab 79·66 Proc. $MnCO_3$ und 17·97 Proc. $CaCO_3$, während der Rest ungefähr zu gleichen Theilen aus $MgCO_3$ und $FeCO_3$ bestand. Ferner bespricht Derselbe (2) Pseudomorphosen von *Kupferkies* und *Braunspath nach Rothkupfererz* von Tagilsk. Die beiden Mineralien wechseln lagenweise; ersteres ist in geringer Menge durch Eisenkies vertreten und mitunter in Buntkupfererz weiter umgewandelt, letzteres an einem Stücke vollkommen zu Brauneisen zersetzt. — J. A. Phillips (3) untersuchte die bekannten Pseudomorphosen von *Zinnstein nach Orthoklas* von Huel Coates, Kirchspiel St. Agnes, Cornwall, mikroskopisch und chemisch. Der eine Schliff ergab vorwaltend eine glimmerige Substanz von silberweißer Farbe und Perlmutterglanz, daneben Quarz mit Einschlüssen von Flüssigkeit, Gas und Fragmenten des Glimmers. Zinnstein tritt als Einschluß auf, seltener im Quarz als im Glimmer. Eine zweite und dritte Probe waren reicher an Zinnstein, der in der letzten vollkommen dominirte, neben wenig Glimmer und Quarz und einigen Krystallen blauen Turmalins. Zur Analyse wurde eine an Zinnstein arme (1. und 2.) und eine an Erz reiche Varietät (3. und 4.) verwendet.

	H_2O [1])	H_2O [2])	SiO_2	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO [3])	CaO	MgO
1.	2·92	0·70	49·99	Spur	34·69	5·50	1·60	1·36	0·68
2.	2·92	0·76	49·85	Spur	34·85	5·38	1·45	1·49	0·76
3.	0·47	0·25	14·68	70·74	9·09	2·68	0·97	0·22	0·23
4.	0·47	0·25	14·76	70·52	9·21	2·60	0·86	0·25	0·20.

1) Hygroskopisch. — 2) Gebunden. — 3) Vielleicht theilweise oder gänzlich Mn_3O_4.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 95. — (2) Min. Mitth. 1875, 31; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 33; Jahrb. Min. 1875, 422. — (3) Chem. Soc. J. [2] 13, 684.

Außerdem an K_2O in 1. = 1·84, in 2. = 1·81, in 3. = 0·79, in 4. = 0·78; an Na_2O in 1. = 0·38, in 2. = 0·41, in 3. und 4. Spuren. — Summe 1. = 99·61, 2. = 99·68, 3. = 100·12, 4. = 99·85. — Spec. Gew. 1. und 2. = 2·56; 3. und 4. = 5·22.

R. Pumpelly (1) liefert mikroskopische Untersuchungen der Pseudomorphosen von *Chlorit nach Granat*. Dieselben kommen in allen Stadien der Umänderung in einem Chloritschiefer der Spurr-Mountain-Eisengrube am Lake Superior vor. — A. Müller (2) beschreibt *Eisenzinkspath* vom Altenberg bei Aachen in Formen des *Kieselzinks*.

Daubrée (3) bespricht in einem Seiner Aufsätze über die Quellen von Bourbonne-les-Bains (4) auch die *Versteinerungsprocesse*, welche sich an einzelnen vegetabilischen und thierischen Einschlüssen beobachten lassen. Die Pfähle, welche einen kleinen altrömischen Süßwasserkanal tragen und etwa 8 m unter dem heutigen Boden in Röth eingerammt sind, sind theilweise mit einem durchsichtigen Kalkspathe so vollkommen imprägnirt, daß sie, in Salzsäure gelöst, nur 3·1 Proc. Rückstand, der noch die pflanzliche Structur erkennen ließ, ergaben. Andere, mitunter ganz benachbarte Stellen brausen fast gar nicht auf. Die Stämme sind nach Renault Rothbuchen. Im Gegensatze dazu sind diejenigen Hölzer, welche der Einwirkung des Quellwassers ausgesetzt waren, nicht versteinert, sondern nur geschwärzt und lignitartig. Ochsenhörner, welche 4·5 m tief aufgefunden wurden, waren ebenfalls mit Kalkspath, in den Höhlungen krystallisirt, imprägnirt, aber noch reich an organischer Substanz, so daß sie sich beim Erhitzen schwärzten. Einer Imprägnation von Holz durch Eisenoxyd wurde schon oben (5) gedacht.

(1) Sill. Am. J. [3] 10, 17; Jahrb. Min. 1875, 748. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 872. — (3) Compt. rend. 81, 1008. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1198, 1199, 1225, 1246. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1201.



Chemische Geologie.

Allgemeines; Mikroskopie; Metamorphismus; Topographie; Erzlager.

A. Cossa (1) publicirt in einem ersten Artikel über einige italienische Mineralien und Gesteine Bemerkungen über die Methoden der *Gesteinsanalyse*, namentlich hinsichtlich der Bestimmung der in geringen Mengen auftretenden Bestandtheile (Phosphorsäure, Titansäure, Lithion u. s. w.).

A. Hilger (2) wies Spuren von *Lithium* in mehreren Triasgesteinen Würzburgs und in hessischem Löfs nach. In ersterem fand sich auch Cu und Pb.

E. Jannettaz (3) setzt Seine (4) Untersuchungen über die *Wärmeleitung der Gesteine* fort. Er untersuchte Platten, welche senkrecht zur Schieferung geschnitten waren und erhielt Ellipsen, deren gröfsere Axen immer parallel, deren kleinere Axen senkrecht auf die Schieferungsebene verlaufen. Die untersuchten Gesteine stammen aus Savoyen.

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 372. — (2) Jahrb. Min. 1875, 428. — (3) Compt. rend. 81, 1254. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 73.

		Axenverhältniſs der Ellipsen:
1.	Schwarzer Schiefer der Steinkohlenformation von Motivon am Col der Voza	1·6
2.	Rother und grüner Schiefer aus dem Thale von Salvan bei Vernayaz	1·8
3.	Violetter Schiefer, grobkörnig, von Vernayaz	1·412
4.	Schiefer, identisch mit Nr. 3, vom Col de Voza	1·415
5.	Triasschiefer von Bains-Saint-Gervais	1·5
6.	Gneiſs vom Mer de glace	1·28
7.	Protogingneiſs zwischen Chamounix und Montavert	1·21
8.	Etwas kaolinisirter Gneiſs	1·122
9.	Thoniger Kalkschiefer mit Glimmer und jurassischen Belemniten vom Fuſsè des Mont Lachat	1·306
10.	Schwärzlicher Kalkschiefer mit Kalkspathadern aus der Umgegend von Bonneville	1·065
11.	Schwarzer Jurakalk mit vorigem identisch, vom Fuſse des Col de Voza	1·062.

Von Nr. 1, 2, 10 und 4 wurden auch Platten parallel zur Schieferung auf ihre Wärmeleitung untersucht. Sie ergaben Kreise mit Ausnahme von Nr. 4, welches Gestein mit einer falschen undeutlicheren Schieferung senkrecht zur vollkommenen versehen ist. Hier entstand eine Ellipse, aber, der geringeren Vollkommenheit der Schieferung entsprechend, mit kleineren Differenzen der Axen (Verhältniſs 1·08).

R. Mallet (1) stellt theoretische Betrachtungen über die *säulenförmige Absonderung* des Basaltes (2) an. Indem Er von der Annahme einer sich abkühlenden homogenen tafelförmigen Masse ausgeht, kommt Er zu den Resultaten, daſs 1) nur dreiseitige, quadratische oder sechsseitige Prismen entstehen können, 2) daſs unter diesen die sechsseitigen nach dem „Gesetze der Oeconomie der Kräfte“ die häufigsten sein müssen, 3) daſs bei regelmäſsiger Abkühlung von einer Fläche aus die Prismen senkrecht auf derselben stehen, abgetheilt in Glieder, deren convexe Seite dieser Fläche abgewandt ist, 4) daſs ein complicirterer Verlauf der Abkühlung complicirtere Lagen der Prismen

(1) Sill. Am. J. [3] 9, 206; Lond. R. Soc. Proc. 22, 180; ausführl. in Phil. Mag. 50, 122 u. 201. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1293.

erzeugen mufs, die aber in jedem einzelnen Falle nach der Lage der abkühlenden Flächen construirbar sind. — H. O. Lang (1) führt die säulenförmige Absonderung des Basaltes auf seitlichen Druck, diesen aber auf die Ausdehnung des Materials im Momente der Erhärtung zurück. Die in der letzteren Annahme liegende Hypothese einer Ausdehnung der Silicate bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand hat Er (2) in einer früheren Schrift näher begründet und vertheidigt sie jetzt (3) gegen Einwürfe, die aus Mallet's (4) Experimenten abgeleitet werden könnten. Um eine Analogie für die säulenförmige Absonderung durch seitlichen Drück zu finden, untersuchte Lang ein parallelfaseriges Mineral, den Gyps, dem man allgemein eine unter Volumvergröfserung aus Anhydrit hervorgegangene Bildung zuschreibt. Lang beobachtete in den Fasergypsen lang gestreckte Hohlräume, deren Längsdurchmesser parallel zur Faseraxe verlaufen. Er findet eine Analogie zu dieser Beobachtung in der ebenfalls von Ihm aufgefundenen Erscheinung, dafs sich in den Basaltsäulen eine der Säulenaxe parallel verlaufende Hauptfluidalstructur nachweisen läfst. In einer späteren Arbeit bespricht Lang (5) die säulenförmige Absonderung des Ceratitenkalkes von Elliehausen bei Göttingen. Auch diese wird, als eine von der durch Contraction entstandenen Absonderung, wie sie sich in Septarien beobachten läfst, verschiedene Bildung auf seitlichen Druck zurückgeführt.

M. Lévy (6) publicirt allgemeine Bemerkungen über die *mikroskopische Structur* der verschiedenen Gesteine. — G. Tschermak (7) untersuchte Gesteine aus dem Kaukasus mikroskopisch (Diabas, Diorit, Melaphyr, Augitporphyr, Orthoklasporphyr), J. Niedzwiedzki (8) solche der Insel Samothrake

(1) Württemb. naturw. Jahreshefte **31**, 336; Jahrb. Min. 1875, 880. — (2) Bildung der Erdkruste; Dissertation; Göttingen 1873 — (3) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 852. — (4) Vgl. Zeitschr. geol. Ges. **27**, 550. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 842. — (6) Compt. rend. **81**, 820; Jahrb. Min. 1875, 756. — (7) Min. Mitth. 1875, 181; Jahrb. Min. 1876, 75. — (8) Min. Mitth. 1875, 89; Jahrb. Min. 1875, 962.

(Samotraki). — F. A. Anger (1) veröffentlicht mikroskopische Studien über klastische Gesteine : Sandsteine nebst Grauwacken und Mergel, Thonschiefer und Schieferthone, Tuffe (2). Er kommt zu dem Resultate, daſs sich an dem Aufbau der klastischen Gesteine sowohl klastische als krystallinische Bestandtheile betheiligen. Unter ersteren sind Quarz und Glimmer, unter letzteren Kalkspath und Eisenglanz die verbreitetsten. — H. Möhl (3) behandelt *Hornblendeandesit* von Jakuben bei Tetschen, *Teschenit* von Söhle und Boguschowitz, *Olivinfels* von Ellgoth (von Tschermak dem Teschenit beigezählt), *Hornblendefels* vom Karnberg, Sachsen, *Quarzdiorit* von Wolfach, Odenwald, *Diabas* vom Bilstein bei Brilon, *Augitporphyr* von Ratzes, Seiſseralp, *Uralitporphyr* von Val Viezena bei Predazzo, *Basalte* von den Südseeinseln. — Derselbe (4) veröffentlicht ferner kurze Notizen über die Gesteine von Ilefeld und des Thüringer Waldes.

J. D. Dana (5) verwahrt sich gegen eine Reihe von Aeuſserungen und Ansichten, welche Ihm namentlich in Bezug auf Annahme eines übertriebenen *Metamorphismus* von Seiten T. St. Hunt's (6) behufs Stützung der eigenen Behauptungen zugeschrieben werden.

H. Rosenbusch (7) schildert die *Contacterscheinungen*, die sich zwischen Granit und Thonschiefern am östlichen Abfall der Vogesen abspielen. Je nach der Annäherung an den Granitstock lassen sich unveränderte Thonschiefer, Knoten- und Fruchtschiefer mit unveränderter Thonschiefergrundmasse, Knoten- und Fruchtschiefer mit krystallinischer Grundmasse, endlich dicht am Granit Andalusitschiefer unterscheiden.

(1) Min. Mitth. 1875, 153; Jahrb. Min. 1876. 213. — (2) Ein hier aufgeführter Fundort „Calvarienbühl" bei Dettingen dürfte in „Karfenbühl (Karpfenbühl)" zu corrigiren sein. Der Basalt dieser Localität und die anderer Orte der Alb werden als Feldspath- und Leucitbasalte bestimmt. Vgl. dagegen Möhl (Jahresber. f. 1874, 1311). Der Referent. — (3) Jahrb. Min. 1875, 690. — (4) Jahrb. Min. 1875, 725. — (5) Sill. Am. J. [3] 9, 102. — (6) Chemical and Geological Essays, Boston. — (7) Jahrb. Min. 1875, 849.

J. L. Bell (1) untersuchte die Wirkungen des *Contactes zwischen eruptiven und sedimentären Gesteinen* an basaltischem Materiale und Kohlengesteinen in der Grafschaft Durham, England. Es seien zunächst die von Rocholl ausgeführten Analysen reproducirt, um daran Bell's Folgerungen kurz anzuknüpfen.

1. *Basalt* eines Ganges, des sogenannten Hett Dyke. — 2. *Basalt* eines zweiten Ganges, etwa 3 km nördlich vom ersten parallel zu ihm verlaufend. — 3. *Basalt* von einem Strome, welcher beim Abteufen eines Schachtes 120 m tief in einer Mächtigkeit von 6 m durchsunken wurde. — 4. Veränderter *Basalt* von der Oberfläche des Stromes. — 5. Veränderter *Basalt* von der unteren Seite desselben. — 6. bis 8. Die Analysen Nr. 2, 4 und 5 nach Abzug der Kohlensäure und des Wassers, um die Vergleichung der übrigen Bestandtheile zu ermöglichen.

9. Vercoakte *Kohle*, eine dünne Lage direct unter dem Basalte bildend. — 10. Gebrannter *Kohlenschiefer*, 8 cm mächtig, unter Nr. 9. — 11. Blauer *Schiefer*, 8 m mächtig, unter Nr. 10. — 12. Graues Gestein, 0·4 m mächtig, unter Nr. 11. — 13. *Thon*, 0·9 m mächtig, unter Nr. 12. — 14. *Kohle*, 12 cm mächtig, 5 m tief unter der Kohle Nr. 9 gelegen.

15. *Kieseliges Gestein*, 2·4 m mächtig, den Basaltstrom bedeckend. — 16. Dasselbe Gestein, direct am Basalt, 17. in den mittleren Partien, 18. aus den oberen Theilen.

19. Mineralische Bestandtheile des Rauches eines Hohofens (siehe unten).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O
1.	51·35	17·61	—	12·04	9·65	5·68	1·40	0·56	1·53	—
2.	50·60	17·38	—	12·22	9·20	5·66	1·64	0·50	2·57	—
3.	51·90	15·46	—	12·87	13·80	4·02	1·21	0·48	1·02	—
4.	43·22	17·44	—	13·03	6·26	2·86	1·28		14·72	1·46
5.	40·62	18·18	—	14·00	4·37	3·94	0·78	0·33	13·23	2·36
6.	52·05	17·88	—	12·58	9·47	5·82	2·20		—	—
7.	51·56	20·72	—	15·47	7·38	3·33	1·54		—	—
8.	52·05	15·50	—	12·90	13·83	4·02	1·70		—	—
10.	39·80	29·91	—	2·00	0·64	1·19	2·60	0·84	—	—
11.	52·85	28·15	—	4·62	0·68	2·18	1·52	0·92	—	8·05
12.	67·30	9·47	—	11·81	1·01	2·16	0·61	0·81	4·53	3·35
13.	61·65	23·77	—	4·64	0·15	2·49	2·24	0·21	—	5·41
15.	88·25	5·69	1·71	—	1·53	0·69	0·80	0·21	—	1·75
16.	83·17	8·34	—	1·32	1·74	0·94	1·02	0·58	1·20	1·50

(1) Lond. R. Soc. Proc. 23, 543.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O
17.	84·31	8·80	0·57	1·03	0·93	0·83	0·89	0·52	0·77	1·70
18.	86·22	8·47	1·00	0·64	0·91	0·22	0·81	0·38	0·60	1·20

Aufserdem an FeS_2 in 5. = 1·31; in 13. = 0·03; an C in 10. = 22·24; in 11. = 1·30.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Summe :	99·82	99·77	100·76	100·27	99·12	100·00	100·00	100·00

10.	11.	12.	13.	15.	16.	17.	18.
99·82	100·22	101·05	100·59	100·63	99·81	100·35	100·45

	C	H	O	S	X[1])	Summe
9.	56·58	1·00	3·52	0·18	38·65	99·93
14.	78·05	3·78	4·32	4·33	10·15	100·63

[1]) Asche.

	SiO_2	Al_2O_3[1])	CaO	MgO	Cl	SO_3	ZnO	X[2])	CO_2	Summe
19.	14·06	25·70	2·30	Spur	0·61	0·64	19·99	29·05	7·83	100·18

[1]) Mit etwas Fe_2O_3. — [2]) Carbonate der Alkalien.

Die Veränderungen, welche der Basaltstrom erlitten hat, bestehen zumeist in Aufnahme von Kohlensäure und Wasser. Um die Bedingungen, welche einer Absorption der ersteren besonders günstig sind, experimentell zu prüfen, setzte Bell eine gleiche Menge (2·5 g) eines Basaltes, der 1·97 Proc CO_2 enthielt, verschiedenen Bedingungen aus und bestimmte den Procentgehalt an CO_2 nach dem Experimente. Die Probe vier Tage lang in *trockener* CO_2 aufbewahrt ergab 1·94 Proc., dieselbe Zeit in *feuchter* 2·04 Proc., in einem *trockenen* Kohlensäurestrome fünf Stunden lang auf 500° erhitzt 1·10 Proc., unter gleichen Bedingungen in einem *feuchten* Strome 1·70, ebensolang bei Dunkelrothgluth im *trockenen* Strome 0·29, im *feuchten* 0·49 Proc. Es ist also nur bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäureaufnahme möglich; Feuchtigkeit befördert die Aufnahme oder verlangsamt die Abgabe. Hinsichtlich der Aufnahme anderer Stoffe (vgl. zum Beispiel den Kalk in Analyse Nr. 8) ist Bell geneigt, die Quelle in dem sedimentären Materiale zu suchen, mit welchem der Strom während der Eruption in Berührung kam. Für die Metamorphose der Sedimentgesteine, namentlich der überlagernden (Analyse Nr. 15 bis 18), glaubt Bell Zufuhr von Stoffen in gasförmigem Zustande annehmen zu können, und stützt sich

für diejenigen, welche gewöhnlich nicht für sublimirbar gehalten werden, auf Seine Untersuchung eines Dampfes, den ein benachbarter Hochofen liefert (Analyse Nr. 19) und den Er vermittelst einer mit Dampf getriebenen Luftpumpe gewann und in Wasser condensirte.

F. Hoppe-Seyler (1) bestreitet auf Grund vielfältiger Experimente, hinsichtlich deren specieller Anordnung wir auf das Original verweisen müssen, die Möglichkeit der *Dolomitbildung* bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen wirken bei erhöhter Temperatur die Magnesiasalze auf Kalk in dem Sinne ein, daſs Dolomit entsteht und zwar scheint die Reaction schon bei wenig über 100° einzutreten. Unter den vielfältig modificirten Experimenten sei wegen des engen Bezugs zu natürlichen Processen einmal die Bildung von Dolomit durch Wechselwirkung zwischen Seewasser, kohlens. Kalk und Kohlensäure, sodann diejenige durch Erhitzen des Wassers der Pyrmonter Stahlquelle hervorgehoben. Nachdem nun das Auftreten natürlicher Dolomite sehr häufig an vulcanische Gesteine geknüpft ist, so könnte man in diesen nicht nur die Ursache der Temperaturerhöhung, sondern auch in dem Magnesiumgehalte der componirenden Mineralien die Quelle der Magnesiumzufuhr suchen. Dahin zielende Versuche ergaben aber ein negatives Resultat. Eine Reihe vulcanischer Mineralien und Gläser (Olivin, Augit, Frischschlacke, Bronzit, Enstatit, Magnesiaglimmer, Oligoklas, Anorthit, Tachylyt, Sideromelan, Hyalomelan, Limburgit) gaben selbst bei 200° mit Kohlensäure und Wasserdampf erhitzt *kein* Magnesium ab und es bleibt als Quelle des Magnesiums nur das Meer übrig. Für diejenigen Dolomite, welche mit Steinsalz und Anhydrit verbunden vorkommen, erinnert Hoppe-Seyler (2) an Seine Experimente über die Bildung des Anhydrits bei 125 bis 130°, so daſs die Existenz einer höheren Temperatur von verschiedenen Seiten gefordert wird, freilich ohne daſs es gelänge, das Dunkel über die hier wirkende Wärmequelle zu lüften.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 495. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 164.

Es wird bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dafs bei den von G. Rose (1) beschriebenen Experimenten kein Anhydrit, sondern vielmehr die Verbindung $2 CaSO_4 + H_2O$ entsteht (2). Die organische Substanz, welche oft den Dolomiten beigemengt ist, bietet, wie die unten reproducirte Untersuchung (A) des Dolomits von der Scesaplana bewies, keine Schwierigkeit hinsichtlich der Annahme einer höheren Temperatur dar, da sich diese organische Substanz bis zu 200° *nicht* zersetzt. Endlich untersuchte Hoppe-Seyler die dolomitische Kreide von Dischingen bei Ulm (B), welche öfters als Beispiel einer Dolomitbildung bei gewöhnlicher Temperatur angeführt wird. Die Analyse bezieht sich auf die abschlämmbaren Theile, während Kalksteinfragmente und fremde Beimengungen im Rückstand blieben. Hier dürfte die Dolomitisirung auf Quellenthätigkeit zurückzuführen sein.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3[1])	X[2])	H_2O	Summe
A.	55·24	44·44	—	1·08	—	100·76
B.	55·36	38·49	4·92	0·64	0·63	100·04

[1]) Und Thon. — [2]) In A.: Schwefeleisen und organische Substanz, in B.: organische Substanz.

Wie das Magnesiumsulfat wird auch Eisen-, Mangan- und Zinksulfat durch Calciumcarbonat ebenfalls nur bei höherer Temperatur zu den entsprechenden Carbonaten zersetzt. Ist der Eisenvitriol oxydhaltig, so bildet sich Fe_3O_4, eine Reaction, welche geeignet erscheint, das Auftreten des Magneteisens in körnigen Kalken zu erklären.

R. Hörnes und C. Doelter (3) behandeln ebenfalls die Dolomitisirungsfrage, speciell mit Rücksicht auf die südtiroler Vorkommnisse, hinsichtlich deren Sie darauf aufmerksam machen, dafs ihre Verbreitung gewöhnlich zu bedeutend angegeben wird,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1179. — (2) Eine Wiederholung der Rose'schen Versuche, der sich 1874 F. Gantter auf meine Veranlassung unterzog, ergab zwar Trübung der angewandten Gypsblättchen, die überziehenden Kryställchen zeigten aber unter dem Mikroskope *deutliche Gypsformen*. Der Referent. — (3) Jahrb. geol. Reichsanst. 25, 293; Jahrb. Min. 1876, 310; Verh. geol. Reichsanst. 1875, 290.

indem ein grofser Theil der sogenannten Dolomite vielmehr nur schwach dolomitische Kalke sind (siehe die Analysen). Sie kommen, ohne die Temperaturfrage zu berücksichtigen, zu Resultaten, welche sich im Allgemeinen mit denen der Hoppe-Seyler'schen Experimente gut vereinen lassen und welche Sie selbst in folgende Sätze zusammenfassen: Schwach dolomitische Kalkmassen von grofser Mächtigkeit sind directe Producte der meerischen Organismen. Unbedeutendere Vorkommnisse von Normaldolomit wurden durch spätere Zufuhr von Magnesium gebildet. Der gröfste Theil der an Magnesium reichen Dolomite ist durch Einwirkung der meerischen Magnesiumsalze auf Calciumcarbonat entstanden, locale Differenzirung durch spätere Einwirkung circulirender Wässer. Die Arbeit enthält folgende Analysen, von denen einige von Bonné, Sachs, C. Epp, Stoy, R. Hörnes, H. Kreke, Bausenberger, Röder, die übrigen von C. Doelter ausgeführt wurden.

1. bis 5. Muschelkalk: 1. Unterer (Virgloriakalk) vom Val Sorda bei Forno; 2. bis 5. Oberer (Mendoladolomit): 2. Fufs der Marmolata am Fedajasee; 3. Alpe Fedaja; 4. Col Rodella bei Campitello; 5. Schlernwand in der Schlucht von Ratzes.

6. bis 15. Gesteine der Wengener und Cassianer Schichten: 6. Malga di Val Sorda; 7. Marmolata 60 m über dem Fedajasee; 8. Marmolata; 9. Schlofs Wolkenstein bei Gröden; 10. Puezberg, Abhang gegen Wolkenstein; 11. Puezberg, westlich von St. Leonhard; 12. Mte Guerdenazza bei St. Leonhard; 13. Seifseralp; 14. Schlern, 300 m über dem Schlernbach; 15. Schlern, 24 m unterhalb der Spitze.

16. Kalk der Raibler Schichten vom Schlernplateau.

17. bis 20. Gesteine des Dachsteinkalkes: 17. Monte Sella; 18. Pordoi-Spitze; 19. Fufs des Vallon blanc; 20. Fanisalpe.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
CO_2	43·86	46·10	47·29	45·65	46·82	47·32	43·72	44·62	46·60	37·64
CaO	54·85	31·41	30·22	30·78	29·01	31·01	54·58	47·50	30·66	47·68
MgO	0·79	19·22	19·79	17·95	21·29	20·44	0·11	6·64	21·35	2·76
Fe_2O_3	0·43	1·22	1·81	0·62[2])	2·32	0·55[2])	1·03[2])	0·64	0·33	1·59
X[1])	0·35	1·02	0·79	4·27	Spur	0·25	0·06	0·03	0·11	11·13
Summe	100·28	98·97	99·90	99·27	99·44	99·57	99·50	99·43	99·05	100·75

[1]) Unlöslicher Rückstand. — [2]) FeO.

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
CO_2	48·36	45·39	43·15	47·47	46·50	43·95	45·39	43·91	44·03	[illegible]
CaO	30·20	33·03	51·43	33·20	29·93	46·51	31·53	48·82	55·19	31·21
MgO	19·50	19·73	2·44	16·15	21·34	6·65	20·13	5·71	0·69	19·53
Fe_2O_3	1·51	0·97	1·03[2])	2·14	1·33	0·99	1·04	0·85	0·28[2])	2·04
X[1])	0·95	1·04	1·48	0·71		1·67	0·19	0·67	0·27	[illegible]
Summe	100·52	100·16	99·53	99·67	99·10	99·67	99·23	99·96	100·46	99·75

[1]) Unlöslicher Rückstand. — [2]) FeO. — In 17. aufserdem 0·95 H_2O.

Mit dem Kalksteine Nr. 8 wurden einige Lösungsversuche unternommen. 2·125 g 48 Stunden lang mit kohlensäurehaltigem Wasser behandelt ergaben in der Lösung neben 0·1523 CaO auch starke Spuren von MgO. Verdünnte Essigsäure löste aus 2·355 g nach 48 Stunden 0·9507 g CaO und 0·0746 g MgO. — Auch E. v. Mojsisovics (1) bespricht die südtiroler Dolomitstöcke und abstrahirt aus Structur- und Lagerungsverhältnissen Beweise für die Richtigkeit der Ansicht F. v. Richthofen's, diese Massen als dolomitisirte Korallenstöcke zu betrachten.

E. F. Neminar (2) untersuchte eine mit der Dolomitisirungsfrage eng zusammenhängende Erscheinung : die Bildung der *Zellenkalke*. Er unterscheidet dieselben als typische, d. h. solche mit ebenen Zellwänden von krystallinischem Kalke und in solche mit unebenen, von dichtem Kalke gebildeten Zellwänden. Beide Arten entstehen durch Auslaugung vermittelst kohlensäureführender Wässer, erstere durch Einwirkung auf dichte Kalke, deren Risse und Spalten (die späteren Zellwandungen) durch krystallinischen Kalk ausgekleidet wurden, während der dichte Kalk allmählich bis auf ein Residuum, welches bald Dolomit, bald Mergel sein kann (die Asche der Zellen), verschwindet, letztere durch Umhüllung präexistirender Kalksteinbreccien, deren Bruchstücke ebenfalls ausgelaugt werden. In beiden Fällen steht die Menge des ausgelaugten Dolomits zu der des fortgeführten Kalkcarbonats in dem ungefähren Verhältnisse wie 1 : 11. Die Bildung cavernöser Dolomite, die nach Neminar seltener sind,

(1) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) 71, 719; Jahrb. Min. 1876, 324. —
(2) Min. Mitth. 1875, 251.

als man bisher, durch den dolomitischen Inhalt (die Asche) der Zellenkalke verführt, annahm, unterscheidet sich von dem geschilderten Processe dadurch, dafs sie die Zufuhr von Magnesialösungen voraussetzt. Analog den Zellenkalken gebildet sind die Galmeiablagerungen, die Zellenquarze, gewisse Brauneisensteine, die zelligen Markasite. Die Arbeit enthält folgende Analysen :

1. Zellenkalk von Kalksburg, Oesterreich : a. der unterteufende frische Kalk, b. die Asche des überlagernden Zellenkalkes. — 2. Kaltenleutgeben : a. frischer Kalk, b. Asche. — 3. Kalksburg : a. frischer Kalk, b. Zellwände, c. Asche. — 4. Atlitzgräben bei Schottwien, aus einer Breccie entstanden : a. Zellwände, b. Asche.

A. Analysen. — B. Umrechnung. — Das oben erwähnte Löslichkeitsverhältnifs zwischen Kalkcarbonat und Dolomit ergiebt sich für 1. = 11·85 : 1, für 2. = 10·95 : 1, für 3. = 11·26 : 1.

A.

	CaO	MgO	CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	SiO_2 1)	Al_2O_3 1)	Fe_2O_3 1)	Summe
1a.	49·24	1·71	39·13	1·88	0·42	0·89	4·47	1·98	0·24	99·91
b.	17·10	1·25	13·41	4·85	1·87	3·50	22·58	34·41	0·37	99·84
2a.	53·01	1·09	42·35	0·41	0·18	0·44	1·02	0·48	Spur	99·79
b.	32·24	2·78	26·54	4·68	1·17	8·25	16·68	11·62	0·38	99·29
3a.	48·53	6·25	43·86	—	—	0·31		0·35		99·30
b.	46·08	8·57	43·42	—	—	0·55		0·61		99·23
c.	30·91	20·96	45·33	—	—	0·77		2·06		100·03
4a.	41·46	9·96	42·98	0·85	0·39	—	2·08	1·62	—	99·34
b.	30·61	20·14	45·34	Spur	0·26	—	1·16	1·56	—	99·07

1) Unlöslicher Rückstand.

B.

	1a.	1b.	2a.	2b.	3a.	3b.	3c.	4a.	4b.
Kohlens. Kalk	87·92	30·53	94·66	57·57	86·66	82·28	55·19	74·03	54·66
„ Magnesia	3·58	2·62	3·99	5·88	13·12	18·00	44·01	20·92	42·29
Eisenoxydhydrat	2·48	6·10	0·47	5·91	—	—	—	—	—
Thonerde-Silicat	7·35	61·48	2·06	31·82	0·66	1·16	2·83	4·94	2·98
Summe	101·33	100·73	101·18	101·13	100·44	101·44	102·08	99·89	99·93

Die von v. Inostranzeff (1) beobachteten mikroskopischen Unterschiede zwischen Dolomit und Kalkspath kann Neminar *nicht* bestätigen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1171.

J. Lemberg (1) publicirt eine mit zahlreichen Analysen ausgestattete Arbeit über die *Serpentine* von Zöblitz, Greifendorf und Waldheim, Sachsen. Er führt den chemischen Nachweis, daſs das Urgestein der Serpentine von Zöblitz und Greifendorf aus Olivin (in dem Zöblitzer Serpentin von F. Sandberger (2) makroskopisch nachgewiesen), Granat und Hornblende bestand, von welchen Mineralien sich Olivin in Serpentin, Granat meist in Chlorit verwandelte, während die Hornblende am widerstandsfähigsten war. Feldspathführende Gänge sind oft vom Serpentin durch Contactzonen getrennt, die meist von Hornblende gebildet sind. Sie selbst sind in der Nähe des Serpentins oder in ihrer ganzen Mächtigkeit zu serpentin- und specksteinartigen Massen umgewandelt. Im Serpentin von Waldheim gelang der Nachweis noch unzersetzten Olivins nicht.

I. *Zöblitz*. — 1. und 2. Chloritführender Serpentin, frei von Einschlüssen noch erhaltenen Olivins. — 3. und 4. Granatführender Serpentin nach Auslesung des Granats, zu einem Viertel aus Hornblende und Olivin bestehend. — 5. und 6. Hornblende aus Nr. 3 und 4. — 7. Hornblende aus einem chloritführenden Serpentin. — 8. bis 10. Rother Granat aus Serpentin. — 11. bis 14. Chlorit, aus Granat entstanden : 11. umgiebt Nr. 9 rindenartig; 12. tritt mit Nr. 8 auf; 13. entstammt dem Serpentin Nr. 1; 14. dem unter Nr. 2. — 15. bis 19. Oligoklas in verschiedenen Stadien der Verwitterung, Gänge im Serpentin bildend, in der Mitte des Ganges am frischesten. — 20. und 21. Specksteinartiges Contactproduct der Feldspathgänge gegen Serpentin. — 22. Adern im Serpentin. — 23. bis 25. Hornblende aus den Feldspathgängen. — 26. und 27. Chlorit, eine dünne Lage zwischen dem Speckstein und dem Feldspath.

II. Böhrigen und Greifendorf. — 28. Eklogit im Serpentin, gegen den er mit scharfer Contour abstöſst, weshalb Lemberg nicht ihn, sondern ebenfalls Olivinfels als das Muttergestein auch dieses Serpentins annimmt. — 29. Brauner Granat aus Nr. 28. — 30. Eklogit, aus rothem Granat und lauchgrüner Hornblende bestehend. — 31. Granat aus Nr. 30. — 32. Rother Granat aus Serpentin, nicht weit vom Eklogit Nr. 28. — 33. bis 35. Hornblende aus Nr. 30, theilweise verändert. — 36. Letztes Zersetzungsproduct der Hornblende, 37. des Granats aus Nr. 30. — 38. bis 40. Veränderte Granaten aus dem Serpentin. — 41. und 42. Feldspath, Adern im Serpentin bil-

(1) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 531; vgl. diesen Jahresber. S. 1222. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 978.

dend, 41. aus der Mitte, 42. gegen den Serpentin. — 43. und 44. Granit, Ader im Serpentin, frisch und zersetzt.

III. Waldheim. — 45. bis 50. Granit, Gänge im Serpentin bildend: 45. und 46. frisch; 47. von Nr. 50 um 15 cm entfernt; 48. um 5 cm von Nr. 50 entfernt; 49. Nr. 50 berührend; 50. Contactmasse, grusartig, gegen Serpentin. — 51. bis 54. Stark veränderter Granit, ebenfalls gangförmig in in der Reihenfolge von der Mitte zur Serpentingrenze. — 55. bis 58. Ein weiterer Granitgang in gleicher Reihenfolge. — 59. bis 61. Gang aus stark zersetztem Feldspath in gleicher Anordnung der Proben. — 62. und 63. Dünne Säume zwischen dem Feldspathe und dem Serpentin. — 64. bis 67. Zersetzte Materialien, Gänge im Serpentin bildend.

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	Summe
1.	14·17	37·75	1·02	8·08	0·29	—	—	38·74	100
2.	13·55	42·19	0·87	4·00	—	—	—	39·39	100
3.	11·40	40·42	0·67	7·53	1·10	—	—	38·88	100
4.	11·81	39·27	0·75	8·23	1·16	—	—	38·78	100
5.	0·09	55·12	4·74	4·14	11·27	—	—	24·64	100
6.	0·09	55·03	4·23	4·53	14·92	—	—	20·80	100
7.	0·14	60·24	1·49	3·28	12·32	—	—	22·56	100
8.	0·82	39·62	22·96	10·96	4·40	—	—	21·24	100
9.	1·66	40·60	22·70	9·34	4·23	—	—	21·47	100
10.	1·47	40·44	23·11	9·96	4·32	—	—	20·70	100
11.	11·96	33·78	16·76	8·44	0·52	—	—	28·54	100
12.	10·42	33·32	15·55	5·15	0·37	—	—	32·93	98·24
13.	12·64	33·19	15·29	6·04	—	—	—	33·13	100·29
14.	13·92	33·63	14·17	5·26	—	—	—	33·65	100
15.	0·40	65·73	21·48	0·18	2·07	0·13	10·41	—	100·35
16.	0·60	66·88	19·48	0·34	0·30	0·63	10·84	0·93	100
17.	2·05	64·00	19·23	0·34	0·33	—	10·18	3·37	100
18.	8·85	54·77	14·45	1·02	0·39	—	4·68	15·84	100
19.	17·57	38·86	10·61	1·32	—	—	—	29·72	98·10
20.	5·88	56·89	2·57	3·81	0·30	—	—	30·55	100
21.	5·95	58·50	1·19	3·95	—	—	—	30·47	100·06
22.	5·87	57·03	2·11	3·58	—	—	—	30·82	99·41
23.	4·97	54·62	8·00	5·05	5·82	—	—	27·29	100·75
24.	0·44	56·22	1·80	5·97	12·34	—	—	21·23	98·00
25.	0·59	55·30	5·37	8·00	11·66	—	—	19·08	100
26.	19·92	37·52	11·14	6·22	—	—	—	24·72	99·52
27.	20·83	35·45	12·36	6·56	—	—	—	24·18	99·38
28.	1·52	47·27	12·72	9·55	11·15	—	—	17·79	100
29.	0·85	37·05	22·05	20·70	7·61	—	—	11·74	100

	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	MgO	Summe
30.	0·96	47·17	14·58	6·45	12·07	—	—	18·91	100·14
31.	1·48	40·92	22·88	9·26	4·52	—	—	20·94	100
32.	1·92	41·81	23·90	9·70	3·97	—	—	18·70	100
33.	1·77	52·23	4·52	4·08	19·10	—	—	18·30	100
34.	2·72	51·75	6·66	4·99	10·71	—	—	23·17	100
35.	4·47	52·31	6·47	5·28	8·39	—	—	23·08	100
36.	10·44	37·82	11·50	7·10	2·88	—	—	29·34	99·08
37.	13·59	35·84	17·22	6·06	0·99	—	—	26·30	100
38.	12·82	38·17	13·98	6·71	0·76	—	—	27·56	100
39.	16·05	36·71	13·83	6·44	—	—	—	26·97	100
40.	15·21	37·80	13·49	6·58	—	—	—	26·92	100
41.	2·33	57·50	23·91	0·84	2·28	7·75	3·58	1·57	99·26
42.	15·18	36·08	18·38	0·26	0·62	—	—	28·42	98·95
43.	1·05	72·05	14·24	2·38	1·26	4·82	2·98	1·55	100·33
44.	7·17	57·91	10·60	10·62	0·42	1·44	0·22	11·31	99·69
45.	1·33	66·94	16·15	3·01	1·44	4·98	3·66	2·29	99·80
46.	3·91	60·84	16·33	5·05	1·48	4·90	2·69	4·73	99·93
47.	6·93	51·02	16·48	5·01	1·06	7·13	0·69	10·61	98·93
48.	9·09	47·58	14·66	6·90	1·02	5·73	0·59	12·86	98·43
49.	16·30	37·86	12·13	8·44	0·98	—	—	22·67	98·38
50.	21·30	42·00	9·28	6·72	0·30	—	—	19·90	99·50
51.	7·17	52·25	15·13	5·02	0·67	5·47	1·78	11·93	99·42
52.	10·24	43·49	13·58	6·45	0·60	2·71	0·52	20·76	98·35
53.	13·72	36·37	11·98	8·15	0·53	—	—	27·44	98·19
54.	12·41	49·53	2·25	7·09	0·36	—	—	28·40	100·04
55.	1·89	71·44	13·66	1·31	0·92	3·71	2·84	3·47	99·24
56.	1·22	74·11	13·47	0·83	0·64	3·92	4·22	1·27	99·68
57.	12·04	46·32	12·22	4·68	0·60	3·12	0·46	19·10	98·52
58.	17·22	40·00	9·32	5·60	0·85	—	—	26·14	99·13
59.	2·64	61·21	18·45	0·50	0·37	3·69	8·45	4·69	100
60.	3·29	57·51	17·96	0·81	1·46	7·20	3·30	7·99	99·52
61.	13·46	33·79	16·15	6·24	—	—	—	30·36	100
62.	12·64	40·74	3·47	6·31	—	—	—	35·57	98·73
63.	9·53	46·30	4·01	7·18	3·97	—	—	23·91	99·74
64.	10·88	43·57	13·14	2·63	0·43	2·22	0·38	24·99	98·24
65.	13·35	39·37	13·69	3·66	—	0·98	0·30	27·24	98·29
66.	16·21	38·98	8·05	6·41	0·22	—	—	29·21	99·09
67.	15·69	40·11	9·58	5·77	0·56	—	—	27·83	99·54

Aufserdem in Nr. 63 $CaCO_3$ = 4·84 Proc. — Ferner enthalten die Serpentine 0·10 bis 0·18 Proc. NiO, sie und alle Chlorite, Granaten und Horn-

blenden Cr_2O_3, welches meist nicht besonders bestimmt, sondern mit der Thonerde gewogen wurde. So fand man in Nr. 1 = 0·40, Nr. 8 = 2·24, Nr. 12 = 1·97, Nr. 31 = 1·20 Pr. Cr_2O_3.

F. Römer (1) theilt mit, dafs J. Mac-Pherson in der Provinz Cadix *Serpentin* gefunden hat, welcher nachweisbar aus *Olivinfels* entstanden ist. Das Gestein erstreckt sich von Tolox bis Manilba in einer Längenausdehnung von 42 km bei einer Breite von 18 bis 20 km. — F. Nies (2) bespricht eine Methode rechnerischer Vergleichung der Analysen von *frischem* und *zersetztem* Gesteinsmaterial.

A. Pichler (3) publicirt Beiträge zur Geognosie *Tirols*. Wir entnehmen der Arbeit aufser einigen gehörigen Ortes erwähnten Mineralfunden die neuen Namen : *Töllit* für den Porphyrit von der Töll, identisch mit dem von Lienz, *Vintlit* für den Quarzhornblendeporphyrit von Vintl, *Ehrwaldit* für den jurassischen Augitporphyr von Ehrwald.

G. vom Rath (4) behandelt die Gesteine des *Monzoni*. Die in der Arbeit enthaltenen Mineralanalysen sind gehörigen Ortes berücksichtigt worden. C. Doelter (5) veröffentlicht gleichzeitig eine Arbeit über dasselbe Gebirge. Mehrere Differenzen in den Ansichten der beiden Autoren führen zu einer lebhaften Debatte (6).

Einer Reihe sonstiger zur topographischen Geologie gehörenden Arbeiten sei nur citatweise gedacht, da sie keine Analysen enthalten. C. W. C. Fuchs (7) behandelt die Umgebung von *Meran*; W. M. Fontaine (8) den Blue Ridge in Virginia, W. M. Gabb (9) Costa Rica, J. Roth (10) Kerguelen's Land.

F. Römer (11) veröffentlicht eine Notiz über die Grube Gonderbach bei Laasphe an der Lahn. Der bauwürdige, 12 bis

(1) Jahrb. Min. 1875, 521. — (2) Aphoristische Studien über den Verwitterungsprocefs. I. Stuttgart. — (3) Jahrb. Min. 1875, 926. — (4) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 348. — (5) Jahrb. geol. Reichsanst. **25**, 207. — (6) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 165, 247 und 289. — (7) Jahrb. Min. 1875, 812. — (8) Sill. Am. J. [3] **9**, 14 u. 93. — (9) Sill. Am. J. [3] **9**, 198. — (10) Berl. Acad. Ber. 1875, 728. — (11) Jahrb. Min. 1875, 878.

18 m mächtige Gang setzt in unterdevonischen Schichten auf und führt neben Quarz namentlich Bleiglanz, theils in normalen Krystallen (O . ∞O∞), theils in jenen Tafeln entwickelt, welche Sadebeck (1) beschrieben hat. Daneben tritt Rothgültig, Polybasit und gediegen Silber auf, welche Erze zu einem sehr gewinnreichen Abbau Veranlassung gaben, ganz untergeordnet Fahlerz, Kupferkies, Zinkblende und Eisenspath. — Derselbe (2) beschreibt die *Eisenerzlagerstätten* von El Pedroso, Provinz Sevilla, Spanien. — D. Mendelejeff und A. Inostranzeff (3) erwähnen sehr reiche *Eisenerzlager* im Gouvernement Orloff, Kreis Krim, N. Menschutkin, Kamensky und Lund (4) solche in dem Jitormir'schen Kreise, Rufsland. — G. P. Becker (5) publicirt Notizen über den Verlauf des durch seinen Metallreichthum berühmten Comstock-Ganges, Nevada. Hiernach folgt der Gang dem Contacte zwischen Syenit und Trachyt; in seinen tieferen Theilen wird er beiderseits von Syenit begrenzt, wobei sich am Uebertritt von der Contactfläche in den Syenit der Fallwinkel bedeutend vergröfsert. — Ueber die Eisenerzlagerstätten Pennsylvaniens vgl. unter „Krystallinische Schiefer." — K. v. Chrustschoff (6) giebt eine kurze Notiz über die Eisenerze des Cerro del Mercado bei Durango, Mexico.

H. Credner (7) publicirt eine umfassende Studie über die granitischen *Gänge* des sächsischen Granulitgebirges. Wir können derselben nur einige Analysen (8) und die Hauptresultate entnehmen. Hiernach theilen sich die Gänge des Granulitgebirges in granitische, syenitische und pegmatitische, an deren Zusammensetzung sich im Ganzen 25 Mineralien betheiligen. Diese Mineralien sind zum Theil unzweifelhaft secundärer Bildung; so bildete sich Albit aus perthitartigem Orthoklas, Kaliglimmer unter gleichzeitiger Abscheidung von Quarz aus Orthoklas, Pinit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1237. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 27, 63. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 262 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 263 (Corresp.). — (5) Sill. Am. J. [3] 10, 459. — (6) Am. Chemist (1875) 5, 442. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 27, 104; Jahrb. Min. 1875, 751. — (8) Vgl. diesen Jahresber. S. 1206, 1215, 1229 und unter Granulit.

aus Turmalin und Cordierit. Die Haupttypen der Gangformationen sind an bestimmte Nebengesteine geknüpft; ihre Ausfüllungsmassen sind durch Ausscheidung aus wässerigen Lösungen gebildet, die nicht aus der Tiefe stammen, sondern durch Auslaugung des Nebengesteins geliefert wurden.

Krystallinische Schiefer. — Altkrystallinische Gesteine. — Aeltere Eruptivgesteine.

E. Kalkowsky (1) bezweifelt auf Grund Seiner Beobachtungen im Wilischthale, Erzgebirge, die oft vertheidigte Eruptivität des sogenannten rothen *Gneiſses*. — Nach J. Lehmann (2) ist der *Cordieritgneiſs* von Lunzenau, Sachsen, eine Einlagerung im Granulit, nicht, wie die Naumann'sche Karte angiebt, ein Contactgestein zwischen dem Granulit und der Schieferzone.

Nach F. Prime (3) ist der Reichthum an Eisenerzen in Pennsylvanien an *Damouritschiefer* gebunden. Die Gesteine finden sich nur selten frisch und liefern im letzten Stadium der Verwitterung einen weiſsen oder gelben Thon.

1. Fogelsville, Lehigh County, Pennsylvania, von F. A. Genth analysirt. — 2. Hensingerville, Lehigh County, analysirt von S. Castle. — 3. Allentown, Lehigh County, analysirt von P. G. Salom. — 4. Ebendaher, von Demselben analysirt.

	SiO_2	CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	49·92	—	0·91	34·06	1·77	0·11	0·74	6·94	6·52
2.	45·40	—	5·06	24·69	13·56	Spur	0·27	5·85	4·80
3.	59·30	—	30·30		Spur	Spur	1·51	6·24	4·70
4.	39·80	14·40	2·40	23·95	1·94	9·85	0·52	3·34	6·00.

Auſserdem in 4. Spuren von FeO. Summen : 1. = 100·97; 2. = 99·63; 3. = 102·05; 4. = 102·20.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 623; Jahrb. Min. 1876, 315. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 27, 723. — (3) Sill. Am. J. [3] 9, 433.

Aus dem Gehalt an Kali berechnet Prime folgende Procente an Damourit in den analysirten Gesteinen : 1. = 55·40; 2. = 49·70; 3. = 53·02; 4. = 28·30. — Die Eisenerze (Brauneisenstein) sind diesen Schiefern aufgelagert oder in deren höchste Schichten eingelagert. Ihre Bildung führt Prime auf einen Gehalt an Eisenkies in den überlagernden Kalken zurück, entweder in minimalen Körnchen vertheilt, oder zu gröfseren Massen vereinigt, in jedem Falle durch die reducirende Einwirkung der organischen Theile entstanden, an denen die betreffenden Kalke reich sind. Durch Oxydation und Wechseleinwirkung entsteht lösliches Eisencarbonat und Gyps, von welchen beiden Körpern sich der erstere, als der schwerer lösliche, sofort absetzt, sowie die obere Grenze der Schiefer von den Wässern erreicht wird, welche mit den Lösungen beschwert sind und welche sich in dem zerklüfteten Kalke ungehindert bewegen können. Als Beweise dienen dem Verfasser das Auftreten von Gyps in der Nähe, das gelegentliche Vorkommen des Eisens noch in der Form des Carbonats, endlich als letzter Rest des einstigen Sulfats die fast nie fehlenden Spuren von Schwefel in den Brauneisensteinen, die allerdings nur selten so reich an Schwefelsäure sind, als der von T. M. Drown analysirte von der Hütte Katahdin, Piscataquis County, Maine :

Fe_2O_3	X[1])	SiO_2	H_2SO_4	P_2O_5	Summe
76·87	19·25	0·71	3·10	0·10	100·03.

1) Wasser und organische Substanz.

H. Credner (1) macht darauf aufmerksam, dafs Stelzner's (2) *Trappgranulite* sehr verschiedenes Material darstellen. Ein hierher gehöriges Gestein von Schweizerthal am Chemnitzflusse ist nach Ihm *Augitschiefer*. Es besteht vorwaltend aus Plagioklas und Augit, untergeordnet aus Quarz und Magneteisen und erinnert in der Aggregationsform dieser Bestandtheile an krystallinische Schiefer. A. Schwarz analysirte das Gestein :

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 104; vgl. diesen Jahresber. S. 1257. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1200; f. 1872, 1156; f. 1873, 1210.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	K_2O	Summe
52·23	11·83	11·43	7·41	7·80	6·95	2·34	0·21	100·20.

H. Möhl (1) bezeichnet das bekannte Ganggestein aus dem Syenite des Plauenschen Grundes bei Dresden als *Minette*, im Gegensatze zu G. Haarmann (2), welcher es den *Melaphyren* beigezählt hatte, und berechnet die Zusammensetzung annähernd zu 1. porphyrisch ausgeschieden : je 2 Proc. Augit und Olivin, 2. in der Grundmasse : 40 Proc. Feldspath (theils Plagioklas, theils Orthoklas), 32 Proc. Hornblende, 10 Proc. Glimmer, 8 Proc. Magneteisen (theilweise titanhaltig), je 3 Proc. Glas und Apatit. A. Wichmann (3) veröffentlicht über dasselbe Gestein abweichende Beobachtungen und protestirt gegen den Namen Minette.

A. Streng (4) liefert mikroskopische Untersuchungen der *Porphyrite* von Ilefeld. Die Resultate lassen sich kurz, wie folgt, zusammenfassen : in einer feinkörnigen, aus Orthoklas, Plagioklas, wenig Hornblende und Quarz, Magneteisen, etwas Apatit, bisweilen Graphit, Titaneisen und Eisenglanz oder Brauneisen bestehenden Grundmasse liegen porphyrartig ausgeschieden Plagioklas, Hornblende (nach den Umrissen zu schliefsen öfters aus Augit entstanden), Quarz, Titaneisen, Graphit, Magneteisen, accessorisch Granat, seltener Eisenkies. Es bilden sonach die Porphyrite von Ilefeld sammt denen der Nahe Mittelgesteine zwischen den Quarzporphyren und Melaphyren (Palatiniten).

B. Studer (5) veröffentlicht eine Arbeit über die *Porphyre* des Luganer Sees. Mit Uebergehung der auf die Altersverhältnisse der Gesteine bezüglichen Untersuchungen reproduciren wir nur die von Schwarzenbach und L. v. Fellenberg (6) ausgeführten Analysen eines rothen (A) und eines schwarzen *Porphyrs* (B) aus einem Eisenbahntunnel bei Maroggia.

1. Analysen von Schwarzenbach. — 2. Analysen von v. Fellen-

(1) Jahrb. Min. 1875, 176. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1305. — (3) Jahrb. Min. 1875, 623. — (4) Jahrb. Min. 1875, 785; vorläufige Mittheilung in Jahrb. Min. 1875, 624. — (5) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 417; Jahrb. Min. 1875, 881. — (6) Zeitschr. geol. Ges. **27**, 422.

berg. — 3. Dieselben corrigirt nach Abzug der durch kalte Säure auszieh-baren Basen als Carbonate.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	X[1])	Y[2])
A 1.	74·706	11·267	4·345	1·641	0·360	—	3·894		3·690	—
2.	71·74	12·60	2·45	2·30	1·24	0·84	4·14	3·41	3·50	—
3.	70·18	12·33	2·40	0·38	0·26	0·82	4·05	3·34	0·93	5·31
B 1.	65·471	15·154	10·642	1·611	0·340	—	3·647		3·101	—
2.	61·67	16·38	6·31	2·57	3·02	0·30	4·22	3·65	3·31	—
3.	60·80	16·15	6·22	0·62	2·48	0·30	4·16	3·60	1·23	4·44

1) Wasser, resp. Glühverlust. — 2) Carbonate.

Summen : A 1. = 99·903 ; 2. = 102·22 ; 3. = 100.
B 1. = 99·966 ; 2. = 101·43 ; 3. = 100.

Spec. Gew. nach v. Fellenberg : A = 2·645 ; B = 2·6598 bei 7·5°.

Die mineralogische Zusammensetzung berechnet v. Fellenberg nach Seinen Analysen und zwar 1. mit den Carbonaten, 2. nach Abzug derselben, wie folgt :

	A 1.	A 2.	B 1.	B 2.
Orthoklas	33·78	35·67	59·21	61·03
Oligoklas	27·01	28·53	30·35	31·29
Quarz	30·76	32·39	—	—
Magneteisen	—	—	6·22	6·41
Eisenoxyd	2·40	2·53	—	—
Wasser	0·93	0·93	1·23	1·27
Carbonate	5·31	—	4·44	—
Summe	100·19	100	101·45	100.

C. v. Hauer (1) analysirte südtiroler Gesteine :

1. Rother *Orthoklasporphyr* vom Canzacoli bei Predazzo. — 2. Derselbe vom Cornon bei Predazzo. — 3. *Hornblende-Monzonit* von Malgola bei Predazzo. — 4. Feldspath aus dem letzten Gestein, ein Gemenge von Orthoklas und Plagioklas.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
1.	64·45	16·31	6·49	1·10	0·30	5·45	5·00	0·82	99·92
2.	70·09	15·55	4·02	0·57	0·41	5·82	2·94	0·61	100·01
3.	52·61	22·11	8·58[2])	8·61	2·64	2·00	3·85	0·80	100·25
4.	51·96	30·06	—	9·36	0·06	3·20	4·79	0·73	100·16

1) Glühverlust. — 2) FeO. — Aufserdem Spuren von MnO in Nr. 1 und 2.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 331.

C. W. Gümbel (1) corrigirt ein auch in unsern vorjährigen Jahresbericht (2) übergegangenes Versehen, die Uebergehung des Quarzes unter den Bestandtheilen des *Lamprophyrs*.

C. Doelter (3) untersuchte die mineralogische Zusammensetzung der *Melaphyre* und *Augitporphyre* Südtirols, welche Er in 1. Augitmelaphyre (a. Augitporphyr, b. augitarme Melaphyre und Augithornblendemelaphyre), 2. Hornblendemelaphyre und 3. hornblende- und augitfreie Melaphyre trennt. Als Hauptbestandtheile treten auf : Plagioklas, Orthoklas, Augit (mitunter durch Uralit vertreten), Hornblende (4) und Magneteisen; untergeordnet: Olivin und Apatit; als secundäre Producte: Epidot, Kalkspath, Delessit, Chalcedon und Eisenkies, sowie Pseudomorphosen nach Augit und Olivin. — E. Cohen (5) beschreibt eigenthümlich gestaltete Mandeln aus südafricanischen *Melaphyren*. Das eine Gestein aus den Malutibergen zeigt Mandeln, aus Heulandit (6) bestehend, in eigenthümlichen, gewissen Edelkorallen täuschend ähnlichen Verästelungen; dem zweiten Gesteine von Backhouse am linken Ufer des Vaal sind allmählich sich verjüngende Röhren von mehr denn 10 cm Länge bei einem gröfsten Durchmesser von 1 cm eingewachsen, die von Chalcedon, mit Delessit überzogen, erfüllt sind. Cohen bezieht die in den Diamantenwäschereien häufig vorkommenden losen Chalcedoncylinder (sogenannte „pipe stones“) auf solche herausgefallene Mandeln.

Jüngere Eruptivgesteine.

Emmons (7) analysirte einen *Phonolith* vom Mont Miaune, Velay :

(1) Jahrb. Min. 1875, 892. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1303. — (3) Min. Mitth. 1875, 289; Jahrb. Min. 1876, 563. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1210. — (5) Jahrb. Min. 1875, 113. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1226. — (7) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 197.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe
58·51	19·66	3·43	1·53	0·31	4·71	10·04	1·00	99·19.

[1]) Glühverlust. — Spec. Gew. = 2·597.

M. Neumayr (1) und C. Doelter (2) geben kurze Notizen über die Eruptivgesteine der Insel Kos (Stanchio), Anatolien: *Rhyolith, Andesit, Trachyt.*

Nach G. W. Hawes (3) sind die „Trappgesteine" in Connecticut theils *Dolerite,* theils *Diabase* oder *chloritische Dolerite.* Letztere sind Ihm umgewandelte Dolerite, aber nicht durch Contact mit der Atmosphäre (sie dürften dann kein Eisenoxydul mehr enthalten), sondern im Momente der Eruption durch Aufnahme unterirdischen Wassers und Kohlensäure. Eine Analyse von Chlorit aus den Mandeln der Diabase wurde schon oben (4) erwähnt.

1 bis 12. *Dolerite*: 1. und 2. West-Rock bei New-Haven, Connecticut. — 3. und 4. Mount Holyoke, Massachusetts. — 5. und 6. Jerseycity, New-Jersey. — 7. und 8. Wintergreen-See bei New-Haven, Connecticut. — 9. Pyroxen aus Nr. 1 und 2. — 10. Anorthit aus Nr. 7 und 8, während der gewöhnlich in den Gesteinen auftretende Feldspath Labrador ist. — 11. und 12. Gehalt an Magneteisen des Gesteins von den Hanging Hills in Meriden, Connecticut, welches besonders reich an diesem nie ganz fehlenden Bestandtheile ist.

13. bis 16. *Diabase*: 13. und 14. Saltonstall-See. — 15. und 16. Südliche Durham Mountains.

17. bis 20. Wasserfrei berechnete Substanzen, um die Idendität zwischen Dolerit und Diabas zu zeigen: 17. Mittel aus 1. und 2. (Dolerit); 18. Mittel aus 3. und 4. (Dolerit); 19. Mittel aus 13. und 14. (Diabas); 20. Mittel aus 15. und 16. (Diabas).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2
1.	51·80	14·21	8·26	3·55	0·42	10·68	7·63	2·15	0·39	0·63	—
2.	51·76	14·19	8·23	3·62	0·45	10·73	7·64	2·13	0·38	0·64	—
3.	52·70	14·11	9·78	1·87	0·45	9·36	6·42	2·54	0·89	1·61	—
4.	52·65	14·17	9·80	2·03	0·44	9·39	6·35	2·57	0·87	1·58	—
5.	53·16	13·87	9·09	1·01	0·44	9·44	8·56	2·28	1·03	0·89	—
6.	53·09	13·62	9·10	1·14	0·43	9·50	8·59	2·32	1·04	0·91	—
7.	52·38	14·59	9·89	1·27	0·50	10·63	7·36	2·20	0·51	0·55	—

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 171. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 233. — (3) Sill. Am. J. [3] 9, 185. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1229.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	CO_2
8.	52·45	14·50	9·79	1·22	0·53	10·54	7·31	2·27	0·48	0·55	—
9.	50·71	3·55	15·30	—	0·81	13·35	13·68	1·48		1·17	—
10.	45·95	34·70	0·64	—	—	15·82	Spur	0·45	1·80	0·96	—
11.	—	—	8·52	5·30	—	—	—	—	—	—	—
12.	—	—	8·55	5·35	—	—	—	—	—	—	—
13.	49·27	15·87	10·17	1·93	0·35	7·46	5·90	3·45	0·74	3·92	1·12
14.	49·29	15·97	10·28	1·88	0·40	7·42	6·07	3·36	0·69	3·83	1·17
15.	46·56	14·75	9·89	3·58	0·33	7·99	4·83	2·47	0·59	4·50	4·38
16.	46·51	15·05	9·78	3·50	0·35	7·90	4·89	2·38	0·60	4·54	4·32
17.	52·11	14·29	8·30	3·61	0·44	10·77	7·67	2·15	0·39	—	—
18.	53·54	14·37	9·95	1·98	0·45	9·53	6·49	2·60	0·88	—	—
19.	51·90	16·77	10·74	2·00	0·39	7·83	6·31	3·59	0·75	—	—
20.	51·06	16·35	10·79	3·88	0·39	8·72	5·33	2·66	0·66	—	—

Außerdem in 1. und 2. 0·14 Proc. P_2O_5.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Summe :	99·86	99·91	99·73	99·85	99·77	99·74	99·88	99·64	100	100·32
Spec. Gew.	3·03		2·97		2·96		3·00		—	—

	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Summe :	13·82	13·90	100·18	100·36	99·87	99·82	99·73	99·79	100·28	99·84
Spec. Gew.	—	—	2·86		2·83		—	—	—	—

H. Frickhinger (1) untersuchte ein vulcanisches Gestein vom Wennenberg im Ries. Die Producte vulcanischer Thätigkeit beschränken sich im schwäbischen und fränkischen Jura meist auf Tuffe und Bomben, hier aber liegt eine *steinige Lava*, die einen 2 bis 2·5 m mächtigen Gang in Gneiſs bildet, vor. Die chemische Untersuchung ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	P_2O_5	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
62·68	12·36	0·366	3·90	4·82	1·21	3·84	4·19	2·70	3·92

Summe = 99·986. — Spec. Gew. = 2·57.

C. W. Gümbel (2) bestimmte das Gestein als einen *Plagioklasbasalt*. Unter dem Mikroskope beobachtete Er eine stark zersetzte glasige Grundmasse, umgewandelten Augit (von Frickhinger als Hornblende gedeutet), viele Plagioklasnadeln,

(1) Verh. der Würzburger phys.-med. Ges. [2] **9**, 216; Jahrb. Min. 1875, 429; N. Rep. Pharm. **24**, 613. — (2) Jahrb. Min. 1875, 391.

nicht mehr frischen Olivin, Brauneisen (jedenfalls Umwandelungsproduct des Magneteisens), braunen Glimmer und häufig Apatit. Die sehr zahlreichen, schon mit blofsem Auge bemerkbaren Quarzkörner, welche das Gestein sehr hart machen und welche nach Frickhinger zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse mit Libellen enthalten, hält Gümbel für „beim Durchbruch des Gesteins durch quarzigen Untergrund aufgenommene Theile". Petrographisch vollkommen verschieden von diesem Gesteine sind die Bomben und die Gesteinseinschlüsse der Riestuffe. Dieselben nähern sich den Lipariten.

A. E. Törnebohm (1) beschreibt amorphe „Formen von Trapp", die als Salbänder krystallinisch entwickelter Gänge und als kleine selbstständige Gänge auftreten. Die als Mineralspecies eingeführten Substanzen *Sordawalit* und *Wichtisit* sind ebenfalls Nichts als hyalin erstarrtes „Trappmagma". H. Rosenbusch (2) macht darauf aufmerksam, dafs diese Auffassung schon längst von H. Fischer (3) und Ihm selbst (4) vertreten worden ist. — A. Wichmann (5) berichtet, dafs der *Basalt* von Oahu, Sandwichinseln, ein Nephelinbasalt ist, reich an Melilith und sehr frischem Olivin, auffallend arm an Augit. — E. Boricky (6) beansprucht H. Möhl (7) gegenüber die Priorität der Entdeckung der *Magmabasalte* und corrigirt mehrfach Möhl's Interpretationen Seiner Arbeiten.

Laven.

Th. Wolf (8) giebt eine kritische Zusammenstellung der in Ecuador stattgefundenen vulcanischen Ausbrüche. Wir haben

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 552. — (2) Jahrb. Min. 1875, 855. — (3) Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien, 18. — (4) Jahrb. Min. 1872, 150; Jahresber. f. 1872, 1167; Mikroskopische Physiographie d. petrographisch wichtigen Mineralien. — (5) Jahrb. Min. 1875, 172. — (6) Jahrb. Min. 1875, 288. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1294. — (8) Jahrb. Min. 1875, 152, 449 und 561.

der Arbeit nur die bestimmte Versicherung des Autors zu entnehmen, *dafs sich für die Vulcane Ecuadors viele ächte Lavenströme aus der recenten Periode, mehrere sogar aus der geschichtlichen Zeit nachweisen lassen* (1). Ueber die *Moya* giebt Wolf folgenden Aufschlufs : Moya bezeichnet keine Masse, sondern einen sumpfigen Ort (Moor, Ried). Speciell der von Humboldt (2) besprochene Moyaausbruch von Pelileo ist auf einen Schlammergufs aus einem Sumpfe in Folge von Einrutschen benachbarter Tuffschichten oder von kleinen Niveauänderungen zurückzuführen. „Es wäre angezeigt, den Namen *Moya* ganz aus der Geologie und Petrographie zu streichen; im Sinne Humboldt's existirt er nicht."

Nach F. Fouqué (3) enthält die *Santorinlava* sowohl hohle, als vollkommen erfüllte Mandeln. In den ersteren fand Er Wollastonit mit Fassait, seltener Melanit, ferner mehrere nicht sicher zu bestimmende Mineralien, darunter ein chlorhaltiges Calciumnatriumsilicat. In den vollkommen gefüllten Mandeln fehlt der Melanit, dagegen soll Quarz auftreten. Durchschwärmt werden die Mandeln von graulichen Lavenadern, in denen eine glasige Grundmasse vorherrscht.

1. bis 6. *Wollastonit* : 1. sehr klar, 2. rissig mit einigen Einschlüssen, 3. und 4. mit Fassait gemengter Wollastonit, 5. mit Melanit gemengt, 6. Durchschnitt. Bei der Interpretation des ungewöhnlich hohen Aluminiumgehalts führt F. Fouqué die Thonerde als AlO, AlO_2 auf.

7. Fassait; 8. Melanit; 9. Gemenge aus Wollastonitkrystallen und Kügelchen eines trüben gelbgrünen Minerals. Das Gemenge schmilzt zu einem schwarzen Glase unter einem Gewichtsverluste von 2·6 Proc. 10. Glas der Lavenadern.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	46·2	7·1	2·9	—	1·5	41·8	—	—	99·5	2·910
2.	45·5	7·2	2·8	—	0·8	43·0	—	—	99·3	2·906
3.	43·9	9·5	2·5	—	2·0	41·3	—	—	99·2	2·915
4.	45·7	8·6	2·5	—	1·9	42·2	—	—	100·9	2·918
5.	43·6	8·1	3·3	—	2·0	42·3	—	—	99·3	2·920

(1) Vgl. Zeitschr. geol. Ges. 25, 568; 26, 907. — (2) Kosmos 1, 221; 4, 216 u. a. a. O. — (3) Compt. rend. 80, 631; Jahrb. Min. 1875, 649.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Summe	Spec. Gew.
6.	45·0	8·1	2·8	—	1·6	42·1	—	—	99·6	2·913
7.	46·8	10·1	—	10·4	6·8	24·9	—	—	99·0	3·253
8.	35·6	12·2	16·8	—	1·2	33·3	—	—	99·1	3·330
9.	35·6	15·8	4·4	—	1·8	41·1	—	0·3	99·0	2·850
10.	66·8	16·5	2·9	—	0·9	3·9	1·5	7·4	99·9	2·550.

In einer späteren Arbeit bespricht Fouqué (1) die Einschlüsse der *Santorinlava*, welche reich an *Oligoklas* sind. Unter dem Mikroskop lösen sich die betreffenden, dem unbewaffneten Auge dicht erscheinenden Massen in ein Haufwerk von vielem Feldspath, zurücktretendem Pyroxen und wenigem Magneteisen, alles unregelmäfsig in eine gelbbraune Glasmasse eingebettet, auf. Die pyroxenischen Krystalle stellen sich bei näherer optischer Untersuchung der Mehrzahl nach als rhombisch heraus und wurden von Des Cloizeaux als *Hypersthen* bestimmt, die selteneren sind monoklin, ächte *Augite*. Die Analysen beziehen sich auf:

1. *Oligoklas*. — 2. *Hypersthen*. — 3. Bauschanalyse der Aggregate.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	59·7	0·4	23·2	7·9	1·0	6·6	0·8	99·6	2·629
2.	48·6	21·3[1])	6·0	3·2	20·0	Spur	—	99·1	3·472
3.	58·4	8·1	20·7	6·0	2·7	3·7	0·5	100·3	2·687.

[1]) Nach der für Sauerstoff gegebenen Zahl vielmehr FeO. Der Referent.

An Feldspathspecies überhaupt wies Fouqué in den Santorinlaven der jüngsten Eruption Albit, Oligoklas, Labrador und Anorthit nach.

F. Fouqué (2) analysirte ferner salzige Ablagerungen, die sich bei den jüngsten *Santorineruptionen*, namentlich in einer mehrere Meter langen und 10 cm breiten Spalte 35 m über dem Meere in der Nähe der Aphroessa gebildet hatten. Das Fehlen der Kaliumsalze schliefst den Gedanken aus, dafs es sich um einen einfachen Verdampfungsrückstand aus Meerwasser handele, denn einer etwaigen spätern Auslaugung derselben durch die Atmo-

(1) Compt. rend. 81, 290; Jahrb. Min. 1876, 66. — (2) Compt. rend. 80, 832.

sphärilien würden gleichzeitig die Magnesiumsalze anheim gefallen sein. So liegt eine complicirtere Wechselwirkung zwischen Meerwasser und Lava vor, welche sowohl Fouqué als in einem Nachworte auch Ch. Sainte-Claire Deville besprechen. Die Fouqué'schen Analysen ergaben :

1. bis 5. Poröse Aggregate sehr kleiner Krystalle; 6. milchweifse, feste Masse; 7. durchsichtige feste Masse.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
A. *löslich* :							
$MgO, 2CO_2$	2·2	1·4	1·4	1·1	0·4	0·3	—
$MgCl_2$	2·1	—	—	—	2·8	4·5	—
Na_2O, SO_3	5·5	1·2	0·6	0·1	1·9	1·7	1·6
NaCl	73·8	74·2	95·4	88·7	86·6	81·4	95·0
Na_2O, CO_2	—	—	—	—	—	—	0·7
B. *unlöslich* :							
MgO, CO_2	15·5	21·5	2·1	8·7	8·8	12·1	2·7
Al_2O_3 und Fe_2O_3	0·5	0·9	0·3	0·7	Spur	Spur	—
SO_3	0·4	0·8	0·2	0·7	Spur		
CaO, SO_3	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—

Nach O. Silvestri (1) ist eine metallische, fast silberglänzende Substanz, welche frische *Aetnalava* als dünne Schicht bedeckt, *Stickstoffeisen* (Fe_5N_2) mit 90·859 Fe und 9·141 N. Das spec. Gew. wurde, wegen anhängender Lava jedenfalls zu niedrig, zu 3·147 bestimmt. Künstlich läfst sich die Verbindung dadurch herstellen, dafs man Lava zuerst in Salzsäuregas und dann in Ammoniak oder in Salmiakdampf glüht.

S. de Luca (2) beobachtete, dafs die zu einer erdigen Substanz zersetzten *Trachyte der Solfatara* von Puzzuoli bedeutende Quantitäten Ammoniak aus der Luft absorbiren. Er glaubt, dieser Vorgang, welcher auf die bindende Kraft der aus Schwefel und Arsen unter dem Einflusse der Feuchtigkeit sich bildenden Säuren zurückzuführen ist, könnte eine Verwendung dieser vulcanischen Erden in der Landwirthschaft herbeiführen.

J. Strüver (3) beschreibt *vulcanische Bomben* aus Latium.

(1) Gazz. chim. ital. 1875, 301; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1856 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 80, 674. — (3) Jahrb. Min. 1875, 619.

G. vom Rath (1) untersuchte die von Baltzer (2) beschriebene und für Tridymit erklärte *Asche* von Vulcano. Da die mikroskopische Untersuchung keine Formen, sondern nur gestaltlose Partikel erkennen liefs, betrachtet sie Rath als Gesteinspulver, durch Zertrümmerung entstanden. Bewiesen wird diese Auffassung durch den Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Asche einerseits und gewisser Gesteinsbomben andererseits. Bei einem Besuche des Vulcanokraters fand Rath 1869 den Boden mit weifsen, durch die Fumarolen zersetzten rhyolithischen Bomben bedeckt und die Kraterwände aus einem gleichen Gesteine zusammengesetzt. Glüht man liniengrofse Stücke dieses Gesteins, so zerspringen sie mit Heftigkeit zu Pulver. Ihre Analyse (A) stimmt so vollständig mit der der Asche (B), dafs für letztere der Charakter eines Zertrümmerungsmaterials erwiesen ist.

	X[1])	SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3
A.	6·78	89·60	2·62
B.	4·77	88·61	2·58.

1) Glühverlust, vorzugsweise Schwefel. — Der Analysenverlust ist auf die nicht bestimmten Alkalien zurückzuführen

F. Zirkel (3), G. vom Rath (4) und Daubrée (5) besprechen, theilweise auf von A. E. Nordenskiöld und Th. Kjerulf stammenden Nachrichten fufsend, einen reichlichen Niederfall *vulcanischer Asche*, der in Norwegen und Westschweden in der Nacht vom 29. auf den 30. März beobachtet wurde. Obgleich wegen der Ungunst der Jahreszeit Nachrichten aus Island nicht vorlagen, so wurde doch der Ursprung der Asche von Kjerulf sofort auf einen vulcanischen Ausbruch dieser Insel zurückgeführt; eine Vermuthung, welche in den später einlaufenden Berichten ihre Bestätigung fand. Bei der mikroskopischen Untersuchung fand Zirkel, dafs die Asche

(1) Zeitschr. geol. Ges. 27, 411. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1313; seitdem ausführlicher : Zeitschr. geol. Ges. 27, 36 und 727. — (3) Jahrb. Min. 1875, 399. — (4) Berl. Acad. Ber. 1875, 282; Jahrb. Min. 1875, 506. — (5) Compt. rend. 80, 994 u. 1059.

fast nur aus äufserst poröser Glassubstanz bestand, in der ganz vereinzelte Feldspathe (Sanidin, vielleicht auch Plagioklas), Augit (bis 0·06 mm grofs) und Magneteisen eingebettet liegen. G. vom Rath analysirte die Asche :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
68·0	13·55	8·5	3·75	1·25	1·4	4·2	100·65.

Glühverlust 0·3 Proc.

Die Geschwindigkeit der Asche auf ihrem Wege von Island nach Norwegen berechnete Mohn zu 10 Meilen.

Sedimentgesteine.

E. Kalkowsky (1) untersuchte den *Glimmertrapp* von Metzdorf bei Oederan, Sachsen, mikroskopisch. Er fand die Ansicht H. Müller's (2), dafs das Gestein eine metamorphosirte Grauwacke sei, vollständig bestätigt. An Gemengtheilen wurden Quarz (klastischer und krystallinischer), mehrere Glimmer, klastischer Staub, ein isotropes Aluminiumsilicat, Granat, ein nicht näher zu bestimmendes gelbes Mineral, Eisenkies, Strahlkies, Magneteisen, Titaneisen, Eisenglanz beobachtet.

H. Hicks (3) bespricht den Gehalt der Cambrischen Gesteine in Wales an *Phosphaten*. Den Ursprung derselben führt Er auf die organischen Reste, namentlich die Trilobiten, zurück. Die Schalen dieser Krusten sind nach Ihm besonders reich an Calciumphosphat, das auch in den Schalen jetzt lebender Krebse eine wichtige Rolle spielt. Der Umstand, dafs die Sedimentgesteine in der Nähe durchsetzender Gänge ärmer an Phosphaten sind, veranlafst Ihn zu der Annahme, dafs der Phosphorsäuregehalt der Ganggesteine wenigstens theilweise dem sedimentären Materiale entnommen sei, einer Annahme, welcher in der dem Vortrage folgenden Discussion von N. St. Maskelyne und

(1) Jahrb. Min. 1875, 488. — (2) Vgl. Jahrb. Min. 1865, 1. — (3) Chem. News 31, 202.

D. Forbes widersprochen wird. Dieselben führen vielmehr umgekehrt allen Phosphatgehalt der Sedimentgesteine auf präexistirende krystallinische Massen zurück und speciell der Erstere erklärt die Armuth in der Nähe der Gänge durch Auslaugung vermittelst der durch Contraction des Gangmaterials erleichterten Communication aufsteigender und versinkender Wässer auf der Gangspalte. Den von Hudleston gelieferten analytischen Unterlagen des Vortrags entnehmen wir folgende Zahlen :

Es enthält an P_2O_5 :

Gestein nahe an einer Versteinerung	1·62	Proc.
Gestein mit Trilobiten, aber nahe an einem Gange	0·11	"
Trilobitenschale	17·05	"
Ganggestein	0·323	"
Hummerschale bei 100° getrocknet	3·26	"
Ganze Hummer, gekocht und ungetrocknet	0·76	"
Gekochte Hummer ohne Schale	0·332	"

A. Klunge und M. de Tribolet (1) untersuchten mehrere *Jurakalke* aus Neufchatel und Waadt, welche sich zur Darstellung hydraulischer Mörtel eignen. Der Arbeit beigefügt (hier aber übergangen) sind auch Analysen der gebrannten Kalke. Die Proben 1. bis 7. entstammen dem mittleren Oxford, 8. bis 10. dem unteren Astartien.

1. Beaulmes. — 2. Longeaigues. — 3. Sainte Croix. — 4. Saint-Sulpice. — 5. und 6. Convers. — 7. Vallorbes. — 8. Beaulmes. — 9. Longeaigues. — 10. Rozières.

	SiO_2	Al_2O_3	$FeCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	X[1])	Y[2])
1.	9·48	1·34	1·06	82·82	2·41	1·04	0·65	1·22
2.	9·22	2·87	1·34	80·65	1·46	0·48	1·18	2·80
3.	5·56	1·74	1·16	87·19	1·51	0·36	0·85	1·63
4.	5·48	1·54	1·34	88·30	1·61	0·32	0·90	0·51
5.	10·84	2·66	2·13	79·89	1·55	0·94	0·50	1·49
6.	20·94	6·01	1·74	61·62	3·32	1·72	1·12	3·53
7.	12·72	4·02	2·22	75·64	2·37	0·90	0·68	1·45
8.	7·25	2·55	1·16	83·35	0·61	0·37	1·47	3·14
9.	7·67	2·37	1·70	84·15	1·13	0·49	0·83	1·66
10.	14·97	4·50	2·10	73·96	0·59	0·29	1·49	2·10

[1]) Alkalien. — [2]) Wasser und Gewichtsverlust.

(1) N. Arch. ph. nat. 54, 94.

C. v. Hauer und C. John (1) analysirten *Mergel* aus dem Wiener Sandstein vom Etechhof bei Neulengbach, Oesterreich u. d. Enns. Bei gelindem Brennen erwiesen sich dieselben trotz ihrem geringen Thongehalte hydraulisch.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Thon	12·2	11·3	12·4	12·5	19·0	18·9
$CaCO_3$	57·4	58·3	57·3	58·1	75·7	74·7
$MgCO_3$	30·0	29·5	30·0	28·9	5·0	6·1
Summe	99·6	99·1	99·7	99·5	99·7	99·7.

A. Hilger (2) analysirte den Löfs (I) und die kalkigen Concretionen (II) aus demselben von Geisnidda, Oberhessen.

A. in HCl löslich; B. unlöslich.

		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O
I.	A.	6·852	2·015	3·723	1·549	6·263	0·441	0·827
	B.	55·286	9·158	1·549	0·112	0·875	1·439	0·938
II.	A.	2·463	1·379	1·494	0·088	39·366	0·085	0·094
	B.	14·526	3·715	0·624	0·320	—	0·615	0·952

		Li_2O	H_3PO_4	CO_2	H_2O	Cl[1])	Summe	X[2])
I.	A.	—	0·978	6·020	2·649	0·032	30·849	31·218
	B.	0·0074	—	—	—	—	69·3644	68·782
II.	A.	—	0·424	31·026	2·650	—	79·069	79·228
	B.	—	—	—	—	—	20·752	20·772.

1) An Na gebunden — 2) Summen, durch directe Bestimmung des Rückstandes gewonnen.

M. Neumayr (3) bespricht die Entstehung der sogenannten *Terra rossa*. Ihr Zusammenhang mit den Kalken ergiebt sich einmal aus der örtlichen Verknüpfung, dann aus der chemischen Untersuchung. So fand Neumayr in einem schneeweifsen Karstkalke von Cherso 0·044 Proc. rothes Silicat, in welchem ungefähr 20 Proc. Eisenoxyd enthalten waren. Zur Erklärung des Auftretens dieses Silicats in den Kalken zieht Neumayr die Resultate der Tiefseeforschungen herbei. Dieselben haben ergeben, dafs deutlicher Globigerinenschlamm nur bis etwa 4000 m

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 25, 160. — (2) Separatabdruck aus F. Nobbe, Landwirthschaftl. Versuchsstat. 1875; Jahrb. Min. 1875, 544. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 50; Jahrb. Min. 1876, 326.

Tiefe vorkommt, dafs dann bis etwa 4900 m tief ein grauer, noch tiefer ein *rother* Schlamm auftritt, der aber ebenso wie der graue Nichts als ein durch den hohen Druck zersetzter Globigerinenschlamm ist. Nach dieser Analogie sieht Neumayr in den die Terra rossa liefernden Kalken erhärteten Foraminiferenschlamm, dessen Silicatgehalt durch Auslaugung, wie jetzt im Meere durch hohen Druck, abgeschieden wird. Th. Fuchs (1) macht auf einige Schwierigkeiten aufmerksam, die sich der Ausdehnung der Neumayr'schen Ansichten auf alle Fälle der Bildung der Terra rossa entgegenstellen. Diese Schwierigkeiten liegen namentlich in dem Auftreten derselben auf Süfswasserkalken und in dem Fehlen auf bestimmten Kalken (z. B. Kreide), welche zu solchen Processen besonders geeignet sein würden. Nach Fuchs ist die Bildung wesentlich von klimatischen Einflüssen abhängig und tritt bei trockenem Klima und dadurch bedingtem spärlichem Pflanzenwuchse ein.

C. J. H. Warden (2) analysirte den *Schlamm* aus dem Mer rouge auf Mauritius. Es steht dieser Schlamm in dem Rufe, Fieberdünste zu liefern.

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CO_2	Cl	X[1])
25·634	14·037	8·425	1·353	0·627	40·782	0·893	0·362	2·526	0·968	9·711.

[1]) Organische Substanz. — Summe = 100·318. — Die Substanz wurde bei 243° Fahrenheit (117°) getrocknet.

St. Meunier (3) unterwarf den *Sand* vom Siechenhause bei Montainville, Departement Eure-et-Loir, einer mechanischen Analyse. Es gehört derselbe, gleich wie die von Potier und Douvillé (4) untersuchten, zu den als *eruptive Sande* bezeichneten, so genannt, weil für sie eine Bildung durch Wässer, die auf einer Kluft aufsteigen, also eine Art „verticaler Alluvion" angenommen wird. Die Abschlämmung ergab einen feinen thonigen Schlamm, mit Glimmer gemengt; unter dem gröberen Antheil liefsen sich Quarz (krystallisirt und formlos, mit Flüssigkeits- und Gaseinschlüssen) neben Orthoklas (frisch und in allen

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1875, 194. — (2) Chem. News 31, 274. — (3) Compt. rend. 81, 400. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1175.

Stadien kaolinisirt), einzelne Sandsteinbrocken und sehr selten verkieselte Petrefacten unterscheiden. Die zuerst genannten Bestandtheile werden auf den die Sedimentgesteine in der Tiefe unterlagernden Granit zurückgeführt, während die Sandsteinbrocken und die vereinzelten Petrefacten als heraufgerissene Trümmer der höher gelegenen Formationen gelten. Salvetat (1) untersuchte ähnliche Sande von Beynes bei Crespières, Departement Seine-et-Oise und aus dem Park von St. Cloud. Die chemischen Analysen der thonigen Schlämmungsrückstände wurden bereits oben (2) gegeben.

Emanationen.

Ch. Vélain (3) analysirte *Exhalationen* von der Insel *St. Paul*. Die Fumarolenthätigkeit ist besonders bedeutend längs einer von Südost nach Nordwest auf dem inneren westlichen Abfall des Kraters verlaufenden Linie, welche sich auch auf der äufsern Seite der Insel bis 200 m von der Küste verfolgen läfst.

1. Gas am nördlichen Ufer gesammelt, wo es sich namentlich zur Ebbezeit stark entwickelt, am 21. October 1874. — 2. Dasselbe am 10. November. — 3. Vom südöstlichen Ende der oben bezeichneten Linie auf Sandbänken, welche die Ebbe entblöfst. — 4. Aus einer Quelle am nördlichen Abfall. — 5. Aus dem Quellwasser durch Auskochen erhalten. — 6. und 7. In benachbarten Quellen aufgelöste Gase. — 8. bis 10. Gase, die im Wasser des Binnenmeeres, des Kraters, gelöst sind : 8. von der Oberfläche, 9. 25 m tief, 10. 47 m tief. — 11. Gase aus dem Wasser des äufseren Meeres, etwa 500 m entfernt von der Einfahrt in das Binnenmeer an der Oberfläche geschöpft.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
CO_2	14·24	14·80	94·71	27·33	92·26	79·77	81·67	2·16	8·40	12·58	6·84
O	17·01	16·34	—	—	0·27	4·84	5·68	14·38	8·94	6·99	60·56
N	68·75	68·86	5·29	72·67	7·47	15·39	12·65	83·46	82·64	80·42	33·60
Temp.[1])	78 bis 80°		92°	—	42°	38°	34°	—	—	—	—

[1]) der Gase oder der Quellwässer.

(1) Compt. rend. 81, 941. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1224. — (3) Compt. rend. 81, 332.

Der hohe Gehalt an Sauerstoff in dem zuletzt analysirten Gase ist nach Vélain möglicherweise auf das Auftreten großer und zahlreicher Algen in dem betreffenden Wasser zurückzuführen.

Wasseruntersuchungen.

G. Brigel (1) publicirt allgemein gehaltene Bemerkungen über die *chemische Untersuchung der Wässer.*

J. Y. Buchanan (2) bespricht die Beobachtungsmethoden und nothwendigen Correcturen, wie sie bei Bestimmung des *specifischen Gewichts* des Seewassers am Bord des „Challenger" in Anwendung kommen.

G. Tissandier (3) prüfte den Rückstand, den bei 100° verdampftes *Schneewassers* hinterliefs. A. wurde in einem Hofe in Paris, B. auf dem Notre-Dame-Thurme, C. auf dem Lande gesammelt. Die Zahlen geben g im l Wasser :

	A.	B.	C.
Am 16. December 1874	0·212	0·118	0·104
„ 21. „ „	0·108	0·056	0·048

Die qualitative Analyse ergab SiO_2, $CaCO_3$, Al_2O_3, Fe, Cl, SO_3, NH_3, N_2O_5.

C. Schmidt (4) publicirt hydrologische Untersuchungen, die sich theils mit der Frage eines ehemaligen Zusammenhangs zwischen *Aral-* und *Kaspisee,* theils mit dem Einflufs der süfsen Wässer des *Kemi,* der *Onega* und der *Dwina* auf den Salzgehalt des *Weifsen Meeres* bei ihrer Einmündung beschäftigen. Wir entnehmen der Arbeit folgende Analysen :

1. *Aralsee*, am 24. Juni (6. Juli) 1873 geschöpft. — 2. Soole des *Tinetzky'schen Sees,* 11 km westlich von Astrachan. Die Soole entsteht durch Concentration des Kaspiwassers während des Sommers, während im Frühjahre

(1) N. Rep. Pharm. **24**, 385. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **23**, 301. — (3) Compt. rend. **80**, 58. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. **20**, 130.

die Hochwasser der Wolga Süfswasser zuführen. — 3. Wässeriger Auszug aus dem *Schlamm* des Tinetzky'schen Sees, der aufserdem aus 315·852 Prom. Wasser, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, 0·498 Prom. $(NH_4)_2S$, 7·158 Prom. FeS, 0·114 Prom. FeS_2, 333·028 Prom. thonig-dolomitischen Untergrund und 71·378 Prom. Pflanzendetritus bestand.

4. *Dwina*, 1 km oberhalb Archangel, 24. Juli (5. August) 1873 geschöpft. — 5. *Weifses Meer*, 10 km westlich vom Solowetz-Kloster, 65°3′ nördlicher Breite, 35°33′ östlich von Greenwich, 6. (18.) September 1873 bei schwachem Südostwinde geschöpft. Die Stelle liegt zwischen Kemi- und Dwina-Mündung. — 6. *Weifses Meer* vor Cap Orlow gegenüber der Mesen-Mündung unter 67°4′ nördlicher Breite und 41°45′ östlich von Greenwich, am 25. Juli (6. August) 1873 bei Nordostwind geschöpft. — In 1000 Theilen :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$CaSO_4$	1·3499	0·054	13·280	0·05020	0·9710	1·0295
$MgSO_4$	2·9799	76·729	49·395	—	1·7190	1·9402
RbCl	0·0030	0·030	0·030	—	0·0149	0·0158
KCl	0·1115	1·296	1·313	0·01982	0·4758	0·4939
NaCl	6·2356	135·278	201·868	0·03901	20·1294	22·3085
$MgCl_2$	0·0003	75·145	5·683	—	2·5406	2·6944
$MgBr_2$	0·0033	0·456	0·403	—	0·0383	0·0437
CaP_2O_6	0·0016	—	—	0·00088	0·0086	0·0111
$Na_2C_2O_5$	—	—	—	0·00460	—	—
CaC_2O_5	0·2185	—	—	0·02901	0·0648	0·0681
MgC_2O_5	—	—	—	0·07562	—	—
FeC_2O_5	0·0022	—	—	0·00163	0·0015	0·0051
SiO_2	0·0032	—	—	0·00305	0·0091	0·0101
Summe	10·9089	288·988	271·972	0·22382	25·9730	28 6154
Spec. Gew.	1·006799	1·26103	—	1·0002216	1·019741	1·021758
bei	17·5°	18·8°	—	16·1°	18·3°	16·7°.

A. Knop (1) bespricht die hydrographischen Beziehungen zwischen der *Donau* und der *Aach*quelle im Badischen Oberlande. Bekanntlich sollen die beiden Wasserläufe in einem unterirdischen Zusammenhange stehen, zu dessen Constatirung Knop zwei Methoden vorschlägt, *entweder* periodisch intermittirenden Zusatz von Chlornatrium zu dem Donauwasser, da unsere Methoden der Chlorbestimmung empfindlich genug sind, um eine eventuell dadurch hervorgerufene Steigerung des Chlor-

(1) Jahrb. Min. 1875, 942.

gehalts im Aachwasser nachweisen zu können; *oder* eine fortgesetzte Untersuchung der Wassermenge beider Flüsse zu gleicher Zeit und nach gleichen Methoden, wodurch ebenfalls eine eventuelle Wechselwirkung erkannt werden müfste.

J. A. Wanklyn (1) untersuchte das *Nil*wasser zu verschiedenen Jahreszeiten. Der Nil beginnt Ende Mai langsam zu wachsen, erreicht Mitte September ein Maximum, ist um Weihnachten wieder niedrig und bleibt bis Mai ziemlich stationär.

	Rückstand		Chlor	
	A.	B.	A.	B.
1874 Juni 8	15·0	2·14	1·80	0·26
Juli 9.	13·0	1·86	0·90	0·13
Aug. 12.	12·0	1·71	0·30	0·04
Sept. 20.	10·0	1·43	0·40	0·06
Oct. 12.	11·0	1·56	0·40	0·06
Nov. 12.	12·0	1·71	0·50	0·07
Dec. 12.	9·0	1·29	0·45	0·06
1875, April	16·0	2·29	1·00	0·14
Mai 13.	22·0	3·14	1·20	0·17.

A. Originalzahlen : Grains in der Gallone. B. g in 10 l.

Den Umstand, dafs trotz der grofsen Schwankungen im Chlorgehalt der Härtegrad des Nilwassers ein beinahe constanter ist, erklärt Wanklyn durch den Hinweis, dafs das Maximum des ersteren mit dem Minimum des Wasserstandes zusammenfällt, weil in dieser Zeit kein schnell zugeführtes und nur oberflächig die Erde benetzendes Regenwasser, sondern wesentlich Quellwasser, welches tiefere Schichten auslaugt und ihnen Chlornatrium entführt, den Nil speist. Die Härte dagegen ist wesentlich von dem Gehalt an Calciumcarbonat abhängig, für welches auch die Periode der Gewitterstürme in den mechanisch fortgerissenen Gesteinsbrocken eine unversiegbare Quelle besitzt. Wanklyn spricht die Vermuthung aus, dafs auch andere Flüsse ein ähnliches Schwanken des Gehalts an Chlornatrium bei annähernder Constanz der Härte zeigen werden. Er (2)

(1) Chem. News **32**, 207. — (2) Chem. News **32**, 219.

kann diefs nach einer späteren Notiz für die *Themse* bestätigen, welche für gewöhnlich 1·2 Grains NaCl in der Gallone (0·2 g in 10 l) enthält, nach Ueberschwemmungen aber nur 0·88 Grains (0·13 g in 10 l).

R. Fresenius (1) untersuchte das Wasser des *Grindbrunnens* bei Frankfurt a. M. Nach K. Koch stehen in der Nähe der Quelle jüngere Diluvialschichten an, sie selbst aber entstammt unterteufendem Tertiär, vielleicht sogar Dyasschichten. Ein Vergleich der unten reproducirten Analyse mit älteren (1835 und 1837) scheint unter gehöriger Berücksichtigung der Verschiedenheit der analytischen Methoden auf eine grofse Constanz der Quellenbestandtheile hinzuweisen. Unter A sind die kohlens. Verbindungen als einfache, unter B als Dicarbonate berechnet.

In 1000 Theilen :

		A.	B.
Chlornatrium		2·846899	2·846899
Chlorkalium		0·082886	0·082886
Bromnatrium		0·008970	0·008970
Jodnatrium		0·000500	0·000500
Salpeters. Natron		0·002240	0·002240
Phosphors. Natron		0·000201	0·000201
Schwefels. Kali		0·004450	0·004450
(Doppelt-)kohlens.	Natron	0·257504	0·364812
„	Lithion	0·004170	0·006648
„	Ammon	0·015491	0·022585
„	Kalk	0·212191	0·305555
„	Strontian	0·005898	0·007657
„	Baryt	0·002975	0·003639
„	Magnesia	0·213003	0·324576
„	Eisenoxydul	0·001250	0·001724
Kieselsäure		0·011190	0·011190
Harzartige Substanzen		0·000296	0·000296
Humusartige Substanzen		0·008105	0·008105
Summe der festen Bestandtheile		3·122719	3·446988.

(1) J. pr. Chem. [2] 12, 400.

	A.	B.
Schwefelwasserstoff	0·009332	0·009332
Halbgebundene Kohlensäure	0·324214	—
Freie Kohlensäure	0·032925	0·032925
Summe aller Bestandtheile	3·489190	3·489190.

Aufserdem in Spuren : phosphors. Thonerde, kohlens. Manganoxydul, bors. Natron, salpetrigs. Natron, flüchtige Säuren, Stickstoff.

Volumina auf Quellentemperatur und Normaldruck reducirt : In 1000 cbcm Wasser :

Freie Kohlensäure	17·59	cbcm
Gesammtmenge der Kohlensäure	190·92	„
Schwefelwasserstoff	6·46	„

Quellentemperatur 13·87° bei 26·25° Lufttemperatur.

Specifisches Gewicht = 1·002649 bei 17°.

W. Rullmann (1) liefert eine längere Beobachtungsreihe über den Gehalt an organischen Körpern, Salpetersäure und die Härte der Brunnenwässer *Fulda's*, sowie des Flufswassers der Fulda.

F. Fischer (2) publicirt eine Reihe von Analysen des zur Versorgung der Stadt *Hannover* bestimmten *Wassers*.

A. Schlönbach (3) bespricht ältere (4) und neuere Analysen von *Bohrlochsoolen* aus der Umgegend von *Davenstedt* bei Hannover. Wie ein Vergleich der unten gegebenen Reductionen des Salzgehalts verschiedener, sehr nahe bei einander gelegener Bohrlöcher zeigt, mufs hier ein Kalisalzlager in geringer Entfernung und ziemlich gleichem Niveau von einem Steinsalzlager umgeben sein. Auch die geologische Stellung des Davenstedter Lagers ist eine ungewöhnliche : es wurde dicht unter tertiären Schichten erbohrt, ohne dafs Anzeichen einer älteren Formation vorhanden wären. Endlich macht A. Schlönbach auf die Anomalie aufmerksam, welche ein Vergleich der beiden Analysen Nr. 11 und 12 ergiebt : entgegen allen bisherigen Erfahrungen eine Zunahme des Gehalts an Kalium- und Magnesiumsalzen mit der Teufe.

(1) Bericht des Vereins für Naturkunde in Fulda **3**, 23. — (2) Dingl. pol. J. **215**, 517. — (3) Min. Mitth. 1875, 283. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 830.

1. bis 8. Davenstedter Bohrloch : 1. Soole aus 181·5 m und 146 m Teufe gemengt, in Göttingen analysirt; 2. Soole aus 181 m; 3. Soole aus 146 m, von Stromeyer analysirt; 4. und 5. vom Bohrschlamm aus 146 m Teufe abfiltrirt, 4. von Hugo, 5. von De Haën analysirt; 6. Schlamm nach Abfiltrirung von Nr. 5; 7. und 8. Bohrschlamm, von Stromeyer analysirt, 7. aus 181·5 m Teufe, 8. aus 146 m Teufe.

9. Bohrloch, 10 Minuten westlich von 1 bis 8; Schlamm aus 122·5 m Teufe, von Trautmann analysirt.

10. Soole aus dem Bohrloch von Egestorffshall, 1000 Schritt südlich von 1. bis 8, von Lenssen analysirt.

11. und 12. Soole von Salzderhelden, von A. Streng analysirt, 11. aus 806·5 m, 12. aus 893 m Teufe.

13. Soole von Oelsburg bei Peine, 217·4 m, in Hildesheim analysirt.

Die Analysen geben die relativen Salzmengen des auf 100 reducirten Gesammtgehalts der Soolen und Schlammproben an Salzen.

	NaCl	KCl	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	X[1])
1.	70·56	9·16	3·76	—	16·52	—	—
2.	71·75	10·86	0·99	—	16·33	0·07	—
3.	73·59	8·84	1·72	—	15·78	0·07	—
4.	50·54	16·86	15·70	—	15·44	1·46	—
5.	50·46	16·30	10·14	—	23·10	—	—
6.	51·47	10·51	—	1·42	25·38	11·22	—
7.	53·50	20·74	—	—	21·03	4·73	—
8.	65·64	9·10	2·07	—	17·40	5·79	—
9.	96·81	—	0·25	—	—	2·94	—
10.	95·38	1·37	0·56	—	1·61	1·08	—
11.	95·85	1·02	0·71	—	0·99	1·26	0·17
12.	34·63	16·09	37·18	—	10·94	—	1·16
13.	91·37	6·25	0·72	—	—	1·48	0·23.

1) Sonstige Bestandtheile.

W. Meyer (1) publicirt sieben Analysen von *Brunnenwässern* aus *Mechernich am Bleiberg*, Regierungsbezirk Aachen. Die Untersuchung wurde durch das Gerücht veranlafst, die betreffenden Wässer seien wegen des Reichthums der dortigen Formation (Buntsandstein) an Bleierzen schädlich. Die Analysen ergaben das Fehlen aller schädlichen Metallsalze; nur *ein* Brunnen bewies sich als ungesund, aber durch Zusickerung von Düngerwässer.

(1) Dingl. pol. J. 218, 79.

H. Vohl (1) analysirte die *Birrisborner* Mineralquelle, welche in devonischen Schiefern am Fuſse des basaltischen Kalemberges an der Kyll, einem Nebenflusse der Mosel entspringt. Die Untersuchung fand übrigens vor Reinigung des Brunnens und Abschluſs des süſsen Wassers statt.

g in 10 l :

Doppeltkohlens.	Kali	0·5876
"	Natron	12·8090
"	Lithion	3·8016
"	Magnesia	9·9500
"	Kalk	1·7380
"	Eisenoxydul	0·2644
Chlornatrium		0·3438
Bromnatrium		0·0026
Jodnatrium		0·0014
Schwefels. Natron		1·8104
Thonerde		0·0556
Kieselsäure		0·2420
Manganoxydul		0·0013
Krystallwasser und Verlust		0·2410
Summe		31·8487.

Auſserdem Spuren von Cs, Rb und P.

O. Helm (2) untersuchte das Wasser der seit 1870 für *Danzig* eingerichteten Quellwasserleitung, die das Wasser aus der Umgegend des 3 Meilen entfernt liegenden Dorfes Prangenau der Stadt zuführt. In 1000 g waren 23·2 cbcm Gas, aus 87 Proc. N und 13 Proc. O bestehend enthalten. Während die in Wasser gelöste Luft gewöhnlich reicher an O ist als die Atmosphäre, wird die hier vorliegende Umkehr des Verhältnisses durch die Oxydationsprocesse der organischen Substanzen erklärt, welche sich in dem das Wasser liefernden Schwemmlande abspielen. An nicht flüchtigen Substanzen enthalten 1000 g Wasser auſser 51 cbcm halbgebundener Kohlensäure in g :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 611; Arch. Pharm. [3] 7, 134, hier von R. Bender publicirt. — (2) Arch. Pharm. [3] 7, 518.

$CaCO_3$	$MgCO_3$	Na_2SO_4	NaCl	K_2SO_4	$Fe_2P_2O_8$	SiO_2
0·213	0·011	0·035	0·006	0·002	0·019	0·007.

Außerdem 0·005 Prom. organische stickstofffreie Substanz, in Summe 0·298 Prom. neben Spuren von Al_2O_3 und N_2O_5.

Die Arbeit enthält ferner Analysen des *Abflufswassers*, welches zur Berieselung sandiger Dünen mit bestem Erfolge für die Vegetation benutzt wird.

J. B. Schober (1) analysirte das Wasser des *Utz*'schen Mineralbades bei *Amberg*. Dasselbe wird einem 16 m tiefen Brunnenschachte entnommen und besitzt 10·5 bis 11° Temperatur. Aufser 0·321 g (169 cbcm bei 10·5° und 760 mm Druck) Kohlensäure und Spuren von H_2S, N_2O_5, P_2O_5, K_2O, H_3N, MnO enthält das Wasser an g im l :

NaCl	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$H_6Fe_4O_9$[1])
0·053	0·008	0·006	0·211	0·049	0·031	0·004

Al_2O_3, SiO_2	X[2])	Summe
0·006	0·053	0·421.

[1]) Suspendirt. — [2]) Humusartige Substanz.

C. Regelmann (2) behandelt die Quellwässer *Württembergs* ausführlich nach ihrer Zusammensetzung, ihrem geologischen Niveau und dem Bezug ihres Gehalts zu den durchsunkenen Gesteinen.

A. Husemann (3) analysirte mehrere *Schweizer* Mineralquellen :

A. und B. Eisensäuerlinge von *St. Moritz*, Oberengadin. A. Alte Quelle, seit Jahrhunderten bekannt und benutzt, liefert 60 l in der Minute, B. neue oder Paracelsusquelle, weniger wasserreich, seit 1852 gefafst, dem sogenannten Juliergranit entspringend, während der Ursprung der alten Quelle wegen der Fassung unerkennbar ist.

In 10000 Theilen (4) :

	A.	B.
Chlorlithium	0·00848	0·00885
Chlornatrium	0·43764	0·34683
Bromnatrium	0·00536	0·00099
Latus	0·45148	0·35667

(1) N. Arch. Pharm. **24**, 402. — (2) Separatabdruck aus Württemb. statistische Jahreshefte; Jahrb. Min. 1875, 545. — (3) Arch. Pharm. [3] **6**, 97 u. 395; **7**, 204. — (4) Im Original steht fälschlich : 1000 Theilen.

	A.	B.
Uebertrag	0·45148	0·35667
Jodnatrium	0·00018	0·00002
Fluornatrium	0·00630	0·01740
Salpeters. Natron	0·00333	0·00721
Bors. Natron	0·03614	0·05228
Schwefels. Natron	3·07415	3·21101
„ Kali	0·14382	0·14800
Kohlens. Natron	1·92465	1·28273
„ Ammoniumoxyd	0·02008	0·01750
„ Kalk	8·52025	9·04132
„ Strontian	0·00088	0·00092
„ Magnesia	1·29345	1·32686
„ Manganoxydul	0·03829	0·04043
„ Eisenoxydul	0·23996	0·28020
Eisenoxydhydrat	—	0·06108
Kieselsäure	0·40169	0·53445
Phosphorsäure	0·00156	0·00144
Thonerde	0·00050	0·00030
Summe	16·15666	16·37982
Direct bestimmt	15·76600	16·14200.

Spuren von Ba und Cs, im Ocker von Cu und As.

Halbgebundene und freie Kohlensäure :	A.	B.
a) bei 0° und 760 mm Barometerstand	15009·06 cbcm	15531·60 cbcm
b) bei Quellentemperatur und für St. Moritz mittlerem Barometerstand (615 mm)	18916·06 „	19565·05 „
Freie Kohlensäure :		
a) bei 0° und 760 mm	12800·10 „	13828·10 „
b) bei Quellentemperatur und 615 mm	15501·90 „	16156·30 „
Quellentemperatur im Juli 1873	5·42°	5·23°
Specifisches Gewicht	1·002233	1·002325.

Beide Quellen wurden bereits 1853 von v. Planta und Kekulé (1) untersucht. Die Differenzen erklären sich theils aus der Verschiedenheit der analytischen Methoden, theils aus einer neuen Fassung der Paracelsusquelle, welcher vermuthlich wildes Wasser zugeführt wurde (es erhöhte sich die Wassermenge und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 763.

die Temperatur von 4·3° auf 5·23°), theils aber auch aus periodischen Schwankungen des Gehalts, welche Husemann für Juli, August und September 1873 analytisch nachwies, während schon Paracelsus sie beobachtet hatte.

1. Specifisches Gewicht; 2. Gesammtmenge der Kohlensäure; 3. Summe der festen Bestandtheile; 4. Summe der alkalischen Salze: A. der alten, B. der neuen Quelle in 10000 Theilen:

A.

	1.	2.	3.	4.
Juli	1·002319	34·929	15·766	5·782
August	1·002233	34·164	15·084	5·406
September	1·002170	n. best.	14·624	5·232

B.

	1.	2.	3.	4.
Juli	1·002325	35·960	16·142	5·386
August	1·002075	35·014	14·760	4·930
September	1·002048	n. best.	14·100	4·466.

Gegen Ende September nahm auch der Gehalt an Eisen ab und verschwand im December vollständig, unter gleichzeitiger starker Verminderung der Kohlensäure und der Wassermenge. Erst im April kehrte das Eisen zurück und gestattete im Mai, die Füllungen zum Zwecke der Versendung vorzunehmen.

C. bis E. Mineralquellen von *Tarasp*, Unterengadin vom linken Ufer des Inn, während die früher (1) analysirten Quellen auf dem rechten Ufer entspringen. C. Ursusquelle, bereits 1859 von v. Planta (2) untersucht. Die Wassermenge beträgt etwa 1 l in der Minute. D. Neue Badquelle mit bedeutender Wassermenge. E. Neue Innquelle, bis jetzt noch ungefafst.

In 10000 Theilen:

	C.	D.	E.
Chlorlithium	0·0624	0·0034	0·0145
Chlornatrium	28·8734	8·2674	0·0659
Bromnatrium	0·1955	0·0358	—
Jodnatrium	0·0032	0·0002	—
Latus	29·1345	8·3068	0·0804

(1) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1184. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 842.

	C.	D.	E.
Uebertrag	29·1345	8·3068	0·0804
Schwefels. Kali	2·7717	1·0160	0·3295
" Natron	16·7109	7·3844	1·0242
Bors. Natron	2·4167	0·2484	0·0633
Salpeters. Natron	0·0083	Spur	Spur
Kohlens. Natron	23·9094	2·5985	1·7799
" Ammoniumoxyd	0·3692	0·0541	0·0395
" Kalk	16·8025	16·6727	21·7048
" Magnesia	5·7825	3·3207	2·5280
" Strontian	0·0300	Spur	0·0013
" Eisenoxydul	0·1268	0·0918	0·2357
" Manganoxydul	0·0019	0·0096	0·0040
Kieselsäure	0·1025	0·1418	0·2120
Phosphorsäure	0·0036	0·0029	0·0024
Thonerde	0·0025	0·0019	0·0021
Summe	98·1460	39·7996	28·0099
Direct bestimmt	98·4750	39·9250	27·9561.

In allen Spuren von Ba und organischen Substanzen, in C. außerdem von Cs, Rb und Tl.

Halbgebundene und freie Kohlensäure :	C.	D.	E.
a) bei 0° und 760 mm	21111·8 cbcm	10599·8 cbcm	16302·18 cbcm
b) bei Quellentemperatur und mittlerem Tarasper Barometerstand (654 mm)	25367·9 "	12754·7 "	— "
Freie Kohlensäure :			
a) bei 0° und 760 mm	10679·9 "	5417·0 "	10356·23 "
b) bei Quellentemperatur und 654 mm	12832·9 "	6518·2 "	— "
Quellentemperatur im August 1878	9·8°	9·7°	—
Specifisches Gewicht	1·010277	1·004381	1·003978.

Das frei aus der Ursusquelle sich entwickelnde Gas enthielt in 10000 Volumina :

CO_2	N	O
9842·50	141·18	16·32.

F. und G. Quellen aus der *Val sinestra*, einem Seitenthälchen des Unterengadin zwischen den Dörfern Remüs und Sins. Von den 12 bis 15 nahe bei einander gelegenen Quellen wurden die wasserreichsten analysirt : die Ulrichsquelle (F.) und die Conradinsquelle (G.), von denen trotz mangelhafter Fassung

die erstere 20, die letztere 15 l Wasser in der Minute liefert. Die Quellen sollen als Heilquellen benutzt werden, nachdem der hohe Gehalt an Arsen im Ocker (bis 8 Proc. Arsensäure) zuerst die Aufmerksamkeit erregt hatte.

In 10000 Theilen :

	F.	G.
Chlorlithium	0·0402	0·0616
Chlornatrium	3·6258	6·0166
Bromnatrium	0·0203	0·0361
Jodnatrium	0·0012	0·0015
Bors. Natron	0·7851	1·0940
Arsens. Natron	0·0171	0·0199
Phosphors. Natron	—	0·0051
Kiesels. Natron	0·1826	0·2458
Schwefels. Natron	1·3486	2·0592
„ Kali	0·4182	0·6578
Kohlens. Natron	0·9338	2·2190
„ Ammoniumoxyd	0·0707	0·0790
„ Kalk	10·1294	10·4564
„ Magnesia	2·0498	2·3219
„ Eisenoxydul	0·2244	0·2834
„ Manganoxydul	0·0036	0·0039
Thonerde	0·0020	0·0021
Summe	19·8589	25·5128
Direct bestimmt	19·6000	25·4500.

Aufserdem Spuren von Sr, Ba, Rb, Cs, N_2O_5 und organischen Substanzen.

	F.	G.
Halbgebundene und freie Kohlensäure bei 0° und 760 mm Druck	12630·5 cbcm	13741·7 cbcm
Freie Kohlensäure bei 0° und 760 mm	9568·1 „	10601·3 „
Temperatur	9·0° bei 12·2°	9·1° bei 12°
Specifisches Gewicht	1·0028018	1·0031914.

C. v. Hauer und C. John (1) publiciren die Untersuchung eines Brunnenwassers von *Obermeidling* bei Wien. Sie fanden in 10000 Theilen :

$CaCO_3$	$CaSO_4$	H_2O [1]	$MgSO_4$	$MgCl_2$	SiO_2	X [2]	Summe
3·4100	1·3041	0·3451	1·0734	0·5011	0·0800	1·7303	8·4450.

[1]) An $CaSO_4$ gebunden. — [2]) Chlor und kohlens. Alkalien. — Aufserdem Spur von $MgCO_3$.

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 1875, 206.

M. Buchner (1) analysirte die *Morizquelle* in *Sauerbrunn* bei Rohitsch, Südsteiermark.

In 10000 Theilen :

Kaliumsulfat	0·4068
Kaliumnitrat	0·0404
Natriumsulfat	5·2125
Natriumchlorid	0·4623
Natriumcarbonat	2·2385
Calciumcarbonat	9·0230
Magnesiumcarbonat	5·5660
Strontiumcarbonat	0·0044
Ferrocarbonat	0·0505
Thonerdephosphat	0·0274
Calciumphosphat	0·0054
Kieselsäure	0·2270
Summe der festen Bestandtheile	23·2642
Halbgebundene Kohlensäure	7·5813
Freie Kohlensäure	23·2387
Gesammtsumme	54·0842.

Aufserdem Spuren von Li_2O, BaO, MnO, B_2O_3, J, Br.

Zwei Bestimmungen der Temperatur ergaben 11·3° bei 14·1 und 12·25° bei 21·2° Lufttemperatur.

J. Kachler (2) untersuchte zwei Sauerquellen, welche am Fuſse eines trachytischen Berges bei *Poschitz* im nordwestlichen Böhmen entspringen.

In 10000 Theilen :

Calciumsulfat	0·0265	—
Calciumdicarbonat	4·1056	4·1882
Eisendicarbonat	0·9825	0·0615
Magnesiumdicarbonat	2·0573	2·7392
Natriumdicarbonat	—	0·5486
Kaliumsulfat	0·1971	0·1406
Natriumsulfat	0·4475	—
Natriumchlorid	0·0504	0·0694
Thonerde	0·0743	0·0042
Kieselsäure	0·7930	0·7571
Freie Kohlensäure	19·5182	18·8820
Summe	28·2524	27·3908

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 309. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 654.

Feste Bestandtheile, bei 180° getrocknet	6·4201	6·1025
Spec. Gew. bei 15°	1·001939	1·001931.

Aufserdem Spuren von organischer Substanz in beiden Quellen, in A. von Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

Temperatur beider Quellen 6 bis 7°.

C. v. Hauer und C. John (1) publiciren die Analysen zweier *Mineralquellen* von *Dornawatra* in der Bukowina. Die den Analysen beigefügten Kohlensäurebestimmungen sind nach den Analytikern deshalb nicht mafsgebend, weil sie nicht an Ort und Stelle, sondern mit dem nach Wien eingesandten Wasser gewonnen wurden.

In 100 Theilen :

	$FeCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	KCl	K_2SO_4
1.	0·4495	0·4018	0·3028	0·6250	0·0210	0·0395
2.	0·5945	0·2822	0·1703	0·5100	0·0298	0·0808

	K_2CO_3	Na_2CO_3	Summe
1.	0·1695	0·1812	2·1903
2.	0·0211	0·1228	1·8105.

Delesse (2) publicirt eine *hydrologische Karte* des Departements Seine-et-Marne. Dieselbe giebt im Mafstabe 1 : 100000 sowohl die oberflächlichen, als die unterirdischen Wasserspiegel. Von den letzteren sind die drei wichtigsten an drei tertiäre Niveau geknüpft.

Ueber die neugebildeten Mineralien der Quellen zu Bourbonne-les-Bains und Bourbon-l'Archambault vgl. unter Sulfuriden (3), Silicaten (4), Chloriden (5) und Versteinerungsmittel (6).

W. H. Watson (7) analysirte das Wasser einer Quelle zu *Sellafield* bei Whitehaven, England.

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. 1875, 197. — (2) Carte hydrologique du département de Seine et Marne, exécutée par Mr. Delesse 1864 bis 1873; von Delesse selbst besprochen in Jahrb. Min. 1875, 633. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1198 und 1201. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1225. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1246. — (6) Vgl. diesen Jahresber. S. 1250. — (7) Chem. News 32, 11.

A. Originalzahlen : Grains in der Gallone. B. Umgerechnet g in 10 l.

	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	NaCl	Na_2SO_4	$MgCO_3$	SiO_2
A.	9·630	1·718	14·500	0·583	11·975	2·808	0·710	0·410
B.	1·376	0·245	2·071	0·083	1·711	0·401	0·101	0·058

Summe = 42·334 Grains (6·048 g in 10 l), direct bestimmter Rückstand am 2. Juni 1875 = 42·570 Grains (6·081 g in 10 l), am 21. Juni = 44·66 Grains (6·38 g in 10 l). — Quellentemperatur 59° Fahrenheit (15°) bei 70° Fahrenheit (21°) Lufttemperatur.

Die Abhängigkeit von atmosphärischen Einflüssen, in der die Variabilität des Rückstands ihren Grund hat, drückt sich auch im Wechsel der Wassermenge der ganz oberflächig verlaufenden Quelle aus. Am 2. Juni lieferte die Quelle eine Gallone in 45 Minuten (ungefähr ein l in der Minute).

Watson (1) untersuchte aufserdem den lehmigen *Boden*, den das atmosphärische Wasser nur wenige Meter durchsinkt, um als Quellwasser wieder an die Oberfläche zu kommen. Der Boden, bei 212° Fahrenheit (100°) getrocknet, ergab :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	$CaCO_3$	$CaSO_4$	X [1])	Summe [2])
40·24	38·62	10·73	0·70	5·30	2·05	0·36	100.

[1]) Verlust und nicht bestimmte Substanzen. — [2]) Zwischen Summe und Posten eine uncorrigirbare Differenz von 2 Proc. Der Referent.

Th. Carnelley (2) beschreibt die durch einen sehr hohen Eisengehalt ausgezeichnete *Quelle* beim Dorfe *Trefriw* am Flusse Conway zwischen der Stadt gleichen Namens und Llan Rwst, Wales. Er vergleicht die Werthe Seiner Analyse (A) vom 8. September 1874 mit einer älteren (B) von Hassal September 1871 ausgeführten, ein Vergleich, welcher eine bedeutende Abnahme des Eisengehalts beweist, während die übrigen Bestandtheile sich mehrten.

In 1 Million Theilen :

	A.	B.
Glührückstand	7217·5	—
Niederschlag nach einstündigem Kochen	32·8	—
Eisen	1507·0 [1])	2009·4

[1]) Eine Bestimmung des Eisens im Februar 1874 ergab noch 1575·4. — Aufserdem Spuren von Mn.

(1) Chem. News 32, 309. — (2) Chem. News 31, 27.

	A.	B.
Aluminium	238·8	112·4
Calcium	271·3	116·5
Magnesium	134·1	45·4
Kalium	31·5	—
Natrium	25·1	15·3
Blei	0·86	—
Ammonium (NH_4)	1·63	—
Organische Substanzen	0·34	—
Kieselsäure (SiO_2)	157·0	149·0
Schwefelsäure (SO_4)	4985·3	4312·0
Chlor	11·8	10·9
Salpetersäure (NO_3)	9·1	—
Phosphorsäure (PO_4)	2·45	—
Gesammtrückstand	7870·78	6970·9
Derselbe direct bestimmt, bei 310° getrocknet	7370·00	—

Hieraus berechnet Carnelley folgende nähere Bestandtheile (A), wiederum mit Hassal's Analyse (B) verglichen :

	A.	B.
Eisensulfat	4090·4	5454·3
Aluminiumsulfat	1358·9	700 7
Calciumsulfat	922·3	376·0
Magnesiumsulfat	670·3	225·7
Kaliumsulfat	70·3	—
Natriumsulfat	49·9	47·0
Bleisulfat	1·25	—
Chlorcalcium	—	16·8
Chlornatrium	19·4	—
Natriumnitrat	4·8	—
Ammoniumnitrat	7·2	—
Aluminiumphosphat	3·2	—
Kieselsäure	157·0	149·0
Organische Ammoniumsalze	0·34	—
Basen, welche durch die vorhandenen Säuren nicht gedeckt werden	15·5	1·4 [1])
Summe	7870·79	6970·9

[1]) Verlust.

Temperatur des Wassers 11·0° bei 12·5° Lufttemperatur. Spec. Gew. bei 17° = 1·00716 (Carnelley), 1·00570 (Hassal).

W. Johnstone (1) untersuchte die *Airthreyquellen* zu *Allan-Bridge*, Schottland. Die Quellen, vier an der Zahl, entspringen in einer Kupfermine etwa 270 m vom Grunde des Schachtes; drei von ihnen geben ihr Wasser an einen Wasserbehälter im Schachte ab, von dem aus dasselbe durch ein Druckwerk in einer Bleiröhre 54 m hoch gehoben wird. Die Wassermenge beträgt ungefähr 1000 Gallonen (4500 l) binnen 24 Stunden.

A. giebt die Analysenresultate, B. die berechneten Salze, beides als g im l.

A.				B.	
		Transport	5·18135		
SO_3	0·02373	Na	0·01364	NaCl	4·44184
SO_3	0·24581	Ca	0·12290	Na_2SO_4	0·04213
SO_3	0·00332	Sr	0·00363	$CaCl_2$	3·28782
Cl	2·69376	Na	1·74636	$CaSO_4$	0·41788
Cl	2·10302	Ca	1·28389	$CaCO_3$	0·15876
Cl	0·00460	Mg	0·00155	$Ca_3P_2O_8$	0·00034
Cl	0·02615	K	0·03002	$SrSO_4$	0·00763
Br	0·00296	Mg	0·00050	$MgCl_2$	0·06160
CO_2	0·00685	MgO	0·01274	$MgBr_2$	0·00336
CO_2	0·00104	FeO	0·00142	$MgCO_3$	0·02678
CO_2	0·06985	CaO	0·08890	KCl	0·05496
P_2O_5	0·00026	CaO	0·00023	$FeCO_3$	0·00276
Latus	5·18135	Summe	8·48718	SiO_2	0·00203
				Summe	8·50341.

Außerdem Spuren von Mn, Cu, Li, Ba, J.

Der bei 356° Fahrenheit (180°) getrocknete Rückstand wog 8·48713 g, hierzu 0·01326 g organische und flüchtige Substanzen, ergiebt 8·50039 g Gesammtrückstand.

Beim Kochen entwickelte 1 l 4·326 cbcm O, 10·832 cbcm N und 6·732 cbcm CO_2, in Summe 21·890 cbcm Gase.

Temperatur des Wassers 48° Fahrenheit (9°) bei 62° Fahrenheit (17°) Lufttemperatur. Spec. Gew. = 1·00865 bei 60° Fahrenheit (16°).

Derselbe (2) analysirte ferner zwei *Mineralquellen* aus der Umgegend der Stadt *Moffat*, Schottland.

A. *Moffat*-Quelle, eigentlich aus zwei Quellen bestehend, die aber zur

(1) Chem. News 21, 88. — (2) Chem. News 21, 15.

1 m entfernt von einander entspringen. — B. *Hertfell*-Quelle, entspringt 8 km entfernt von Moffat und in einer Höhe von 242 m über dieser Statt.

g im l (1).

A.

NaCl	HNaS	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCl_2$	$MgCO_3$
0·8524	0·0078	0·1248	0·0125	0·0940	0·0581	0·0402

KCl	$FeCO_3$	SiO_2	Summe [1])
0·0616	0·0247	0·0180	1·3936.

1) Die Summirung ergiebt 1·2936. Der Referent.

Direct bestimmter Rückstand bei 356° Fahrenheit (180°) 1·3874 g, hierzu 0·1150 g flüchtiger und organischer Substanzen, demnach Gesammtrückstand 1·5024 g.

Außerdem Spuren von J, Mn, Li.

An Gasen enthält 1 l Wasser : 5·825 cbcm H_2S, 25·644 cbcm N, 2·539 cbcm CO_2, 0·999 cbcm O, in Summe 34·507 cbcm Gase.

Spec. Gew. = 1·001068 bei 60° Fahrenheit (15·6°). Quellentemperatur 49·5° Fahrenheit (9·7°) bei 64° Fahrenheit (17·8°) Lufttemperatur.

B.

$FeSO_4$	$Al_2S_3O_{12}$	NaCl	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgSO_4$
0·2109	0·1970	0·0050	0·0048	0·0352	0·0280	0·0233

$MgCO_3$	$FeCO_3$	SiO_2	Summe
0·0121	0·0240	0·0050	0·5453.

Direct bestimmter Rückstand bei 356° Fahrenheit (180°) = 0·5321 g, hierzu flüchtige und organische Substanzen 0·0022 g, demnach Gesammtrückstand 0·5343 g.

Außerdem Spuren von Mn und K.

An Gasen enthält 1 l Wasser : 6·734 cbcm CO_2, 6·062 cbcm O, 18·057 cbcm N, in Summe 30·853 cbcm.

Spec. Gew. = 1·000386. Quellentemperatur 49° Fahrenheit (9·4°) bei 56° Fahrenheit (13·3°) Lufttemperatur.

Andrews (2) publicirt eine bereits 1859 ausgeführte Analyse der *Schwefelquelle* von *Ballynahinch* bei Belfast, Irland.

In 1000 Theilen :

$CaO, 2\,CO_2$	$MgO, 2\,CO_2$	MgO, SO_3	$MgCl_2$	NaCl	K_2S	Na_2S	SiO_2
0·1049	0·0462	0·0175	0·0037	0·0165	0·0044	0·0012	0·0012

(1) Nicht ausdrücklich angegeben, aber aus den Zahlen zu schließen. — (2) Chem. News 32, 65.

Aufserdem 0·1040 organische Substanzen. — Summe = 0·2996.

An Gasen enthielten 1000 Volumina Wasser 3·55 Prom. H_2S, 70·09 CO_2, 19·50 N.

J. François (1) giebt eine topographische Uebersicht und Gruppeneintheilung der *Mineralwässer* des *nördlichen Kaukasus*, mit Betrachtungen über die Genesis derselben. Analysen sind der Arbeit nicht beigegeben.

E. Tietze (2) veröffentlicht einige Notizen über *persische* Mineralquellen.

J. Hessert (3) analysirte das von der Rohlfs'schen Expedition geschöpfte Wasser der *Schwefelquelle Bir Keraui*, welche östlich von der Oase Farafreh aus bunten blätterigen Mergeln an der Grenze zwischen Kreide- und älterer Nummulitenformation entspringt. In den Flaschen hatte sich ein Bodensatz gebildet, der auf 1000 Theile Wasser berechnet neben 0·2344 Quarz und Thonerdesilicat aus folgenden Stoffen bestand, welche sicher ursprünglich im Wasser gelöst gewesen waren :

S	Fe	Al_2O_3	CaO	SiO_2	X[1])
0·0106	0·0176	0·0212	0·1383	0·0099	0·0053.

1) Organische Substanzen.

A giebt die Zusammensetzung des Wassers *ohne*, B *mit* Zurechnung dieser Stoffe. Die Schwefelwasserstoffbestimmung kann sich weit von dem wirklichen Gehalte entfernen, da auf dem langen Transporte ebensowohl eine Verminderung, als auch (durch Einwirkung der organischen Substanz auf die Sulfate) eine Vermehrung des Schwefelwasserstoffs eingetreten sein kann.

In 1000 Theilen :

	A.	B.
(Freier Schwefelwasserstoff	0·0070	0·0182)
Chlorkalium	0·1344	0·1344
Chlornatrium	1·1223	1·1223
Doppelt-kohlensaurer Kalk	0·3924	0·7480
Schwefelsaurer Kalk	1·0722	1·0722

(1) Ann. chim. phys. [5] 6, 555; Compt. rend. 80, 1022. — (2) Jahrb. geol. Reichsanst. 25, 129. — (3) Ann. Chem. 176, 241; N. Rep. Pharm. 24, 541, hier von J. Volhard publicirt.

	A.	B.
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0·0966	0·0962
Schwefelsaure Magnesia	0·2873	0·2873
Doppelt-kohlens. Eisenoxydul	0·0051	0·0555
Phosphorsäure	0·0038	0·0051
Thonerde	0·0024	0·0236
Kieselsäure	0·0228	0·0327
Organische Substanz	0·0703	0·0756.

Außerdem Spuren von N_2O_5 und Li.

Spec. Gew. = 1·0020 bei 25°.

Das ursprünglich suspendirte Thonerdesilicat besteht nach einer mit sehr wenig Material ausgeführten Analyse aus :

Fe_2O_3 Al_2O_3	MgO	K_2O	SiO_2	Summe
45·6	5·9	3·4	45·8	100·7.

P. Schweitzer (1) schildert die Wasserverhältnisse der Stadt *Columbia*, Boone County, Missouri. Trotzdem, dafs gerade dieser Theil des Staates durch geringe Regenmenge ausgezeichnet ist, ist die Stadt doch wesentlich auf Cisternenwasser angewiesen, da die Quellen durch Auslaugung eisenkiesreicher, kohlenführender Kalke meist ein sehr ungesundes Wasser liefern. Schweitzer untersuchte die Gesteine des Untergrundes, ihre wässerigen Auszüge, bestimmte die Einwirkung des Gesteins auf die versinkenden Wässer dadurch, dafs Er solche wässerige Auszüge mit den übrigen Gesteinen in Wechselwirkung setzte und verglich die Resultate dieser Experimente mit den Analysen natürlicher Wässer. Wir entnehmen der Arbeit folgende Analysen :

1. *Bluff*, ein dem Löfs auch hinsichtlich der Fruchtbarkeit sehr ähnliches Gestein; a. Gesammtanalyse, b. löslich, c. unlöslich.

2. Kohlenführender *Kalkstein*, oft nur aus Crinoïden bestehend, Nr. 1 unterteufend.

3. *Kieselige Concretionen* aus Nr. 2.

4. Wässeriger Auszug aus Nr. 2.

5. Wässeriger Auszug aus der Kohle (2) des Kalksteins.

(1) Separatabdruck aus Catalogue of the University of the State of Missouri, 174. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1141.

6. Nr. 5 zwei Tage lang mit Nr. 1 unter gelegentlichem Schütteln behandelt.

7. Nr. 5 mit Nr. 2 behandelt.

8 bis 14. Wasseranalysen. A. Grains in der Vereinigte Staatengallone, B. g in 10 l.

8. Brattonquelle, 11 km nördlich von Columbia entspringend. Gegen diese im Herbst 1874 ausgeführte Analyse hatte das Wasser im Frühjahre 1874 nur 158·4897 Grains (27·185 g in 10 l) Gehalt an festen Stoffen.

9. Columbia-Stahlquelle.

10 und 11. Brunnen in der Stadt Columbia.

12. Quelle auf der Farm des J. W. Harris.

13. Wasser aus einer aus Kalkstein erbauten Cisterne ohne Cementirung.

14. Wasser aus einer seit drei Monaten benutzten Kalksteincisterne ohne Cementauskleidung. Im Gegensatz zu Nr. 13 und 14 enthielt das Wasser einer seit zwei Jahren benutzten cementirten Cisterne nur 1·3204 Grains (0·3122 g in 10 l) feste Bestandtheile.

		SiO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1.	a.	77·7061	3·0772	0·2314	10·2891	0·3788	0·2722	0·5750	1·5250
	b.	0·1244	2·5471	0·2314	3·9251	0·2067	0·2549	—	
	c.	77·5817	0·5301	—	6·3140	0·1721	0·0173	2·1000	
2.		0·3149	0·1018	—	0·0946	55·3096	0·4000	—	0·0019[1])
3.		95·2910	0·0206	—	1·0134	0·4350	0·3090	2·3600[2])	

		P_2O_5	CO_2	Cl	H_2O	Summe
1.	a.	0·0214	0·6426	—	5·7363	100·4051
	b.	0·0214	—	—	—	7·3110
	c.	—	—	—	—	86·7152
2.		0·0021	43·4505	0·0087	—	99·6696
3.		—	—	—	0·5710	100.

1) Na. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

		SiO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	CO_2	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$
4.	A.	0·3939	2·9427	0·8899	0·0234	—	1·4553	—	—
	B.	0·0876	0·5048	0·1447	0·0040	—	0·2496	—	—
5.	A.	0·4258	—	—	—	—	—	—	—
	B.	0·0730	—	—	—	—	—	—	—
6.	A.	9·9459	—	—	—	—	—	—	—
	B.	1·7060	—	—	—	—	—	—	—

	SiO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	CO_2	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$
7.A.	1·8872	—	—	67·7258[2])	—	—	—	—
B.	0·3151	—	—	11·6167[2])	—	—	—	—
8.A.	2·5316	—	—	2·6320[2])	11·9520	—	1·3071	—
B.	0·4342	—	—	0·4511[2])	2·0501	—	0·2242	—
9.A.	1·458	14·527[2])	—	5·505[2])	15·517	—	—	—
B.	0·250	2·492[2])	—	0·944[2])	2·662	—	—	—
10.A.	1·4057	5·0240[2])	4·6906[2])	—	3·2102	2·7937	—	—
B.	0·2412	0·8617[2])	0·8046[2])	—	0·5506	0·4792	—	—
11.A.	2·0064	12·1241[2])	14·3270[2])	—	2·9781	2·5585	—	—
B.	0·3442	2·0796[2])	2·4575[2])	—	0·5097	0·4389	—	—
12.A.	1·8874	20·9987[2])	3·7381[2])	—	3·7185	7·1162	—	—
B.	0·3152	3·6018[2])	0·6403[2])	—	0·6370	1·2206	—	—
13.A.	0·525	2·329[2])	—	0·023[2])	3·450	2·967	3·689	0·971
B.	0·090	0·399[2])	—	0·004[2])	0·592	0·509	0·633	0·167
14.A.	0·718	7·758[2])	—	0·279[2])	1·108	2·104	—	—
B.	0·123	1·330[2])	—	0·048[2])	0·189	0·361	—	—

	$Al_2S_3O_{12}$	$Fe_2S_3O_{12}$	$FeSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	H_2SO_4	X[1])	Summe
4.A.	—	—	—	—	—	—	—	5·6552
B.	—	—	—	—	—	—	—	0·9702
5.A.	27·9714	137·6030	358·0083	45·6508	2·5222	3·8878	—	576·0198
B.	4·7978	23·6025	61·4079	7·8303	0·4326	0·6588	—	98·8026
6.A.	50·7537	1·0937	242·0224	107·2268	41·6478	15·4595	—	468·1498
B.	8·7056	0·1876	41·5132	18·3922	7·1437	2·6517	—	80·3003
7.A.	25·0587	—	208·8689	191·1776	4·2876	—	—	498·9558[3])
B.	4·2982	—	34·9689	32·7920	0·7354	—	—	84·7266
8.A.	52·4489	—	36·7340	64·1926	15·7314	—	—	217·5296[4])
B.	8·9964	—	6·3008	11·0107	2·6984	—	—	37·3121[4])
9.A.	0·787[5])	—	—	95·777	31·342	—	0·078	181·210[6])
B.	0·135[5])	—	—	16·428	5·376	—	0·013	31·082[6])
10.A.	0·0058[5])	—	—	34·1231	—	—	—	51·2531
B.	0·0010[5])	—	—	5·8530	—	—	—	8·7913
11.A.	0·0116[5])	—	—	33·5879	—	—	—	67·5886[7])
B.	0·0020[5])	—	—	5·7612	—	—	—	11·5932
12.A.	1·8258[5])	—	—	—	—	—	—	39·2247
B.	0·3132[5])	—	—	—	—	—	—	6·7280
13.A.	1·301[5])	—	—	7·277	—	—	—	22·532
B.	0·223[5])	—	—	1·248	—	—	—	3·867
14.A.	0·150[5])	—	—	—	1·364	—	—	13·471
B.	0·026[5])	—	—	—	0·234	—	—	2·312.

1) Organische Substanz. — 2) Dicarbonate. — 3) Im Original steht irrthümlich : 489·9558. — 4) Uncorrigirbare Differenz zwischen Summe und Posten. — 5) Al_2O_3. — 6) Einschliefslich 16·234 Grains (2·783 g in 10 l) Na_2SO_4. — 7) Im Original irrthümlich : 67·6026.

W. H. Baker (1) analysirte ein stark saures Grubenwasser von der *Empire Mine* der Luzerne Company, Pennsylvania. Um die Pumpen zu schützen, füttert man sie mit Kupfer aus, für die Verwendung zur Speisung der Dampfkessel setzt man Kalkmilch zu. A Grains in der Gallone, B g im l :

	$FeSO_4$	$Fe_2S_3O_{12}$	$Al_2S_3O_{12}$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	H_2SO_4	HCl
A.	1·338	30·517	55·128	31·431	3·474	23·513	0·030
B.	0·019	0·435	0·787	0·449	0·050	0·335	0·0004

Summe = 145·451 Grains = 2·0779 g.

S. D. Hayes (2) untersuchte ein ähnliches Wasser, ohne über die Art und Weise des Auftretens mehr zu sagen, als dafs es von *Mercer County*, West-Virginia, stammt. Specifisches Gewicht = 1·0065. A Grains in der Vereinigte-Staatengallone, B g in 10 l :

	NaCl	K_2SO_4	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$Fe_2S_3O_{12}$	$FeSO_4$
A.	2·576	1·925	0·564	6·136	18·881	168·027	68·452
B.	0·442	0·330	0·097	1·052	3·231	28·822	11·741

	Al_2SO_{12}	SiO_2	H_2SO_4	X[1])	Summe
A.	80·621	4·836	5·680	3·444	361·092
B.	13·829	0·829	0·974	0·589	61·937.

[1]) Organische Substanzen. — Aufserdem Spuren von Phosphorsäure und Ammoniak.

Meteoriten.

Ch. Sainte-Claire Deville (3) bespricht die *Vertheilung der Meteoritenfälle auf die verschiedenen Tage des Jahres* auf Grund einer von Daubrée zusammengestellten Liste, welche 153 nach Monat *und* Tag, 157 nur nach dem Monat bekannte Fälle aufführt. Die letzteren ergeben für den Mai 24 Fälle, das Mittel beträgt nur 13·1. Von den 153 dem Tage nach bekannten Fällen kommen auf den 12., 13. und 14. Mai, die drei „Aze"

(1) Am. Chemist 5, 355; Dingl. pol. J. 216, 267. — (2) Am. Chemist 5, 277. — (3) Compt. rend. 81, 710.

der Volksmeteorologie, 8 Fälle gegenüber dem für drei Tage sich ergebenden Mittel von nur 1·2. Wählt man 108 Tage, und zwar aufser dem 12., 13. und 14. jeden Monats die drei um 10 Tage vorausgehenden und nachfolgenden (den 2., 3. und 4., sowie 22., 23. und 24.), so weisen diese 108 Tage 63 Meteoritenfälle auf (Mittel = 45). Nimmt man anstatt der gewöhnlichen Tage die von Deville für meteorologische Rechnungen eingeführten „*jours angulaires*“ (d. h. Intervalle von je 1° Differenz in der Erdstellung), so berechnen sich für 108 nach denselben Principien gruppirte Tage sogar 66 Fälle. Deville bringt nun diese Periodicität mit einer ähnlichen von Ihm früher berechneten Gesetzmäfsigkeit der Temperaturänderungen in Zusammenhang und findet in diesem Zusammenhange einen Beweis für Seine Annahme, nach welcher diese meteorologischen Perioden an eine periodische Erscheinung kosmischer Körper im interplanetaren Raum gebunden sind.

G. Tschermak (1) prüft, inwieweit die Beschaffenheit der *Meteoriten* Anhaltspunkte gewährt zur Annahme eines kosmischen Vulcanismus. Er kommt zu dem Resultate, dafs die Meteoriten losgerissene Stücke solcher Weltkörper sind, welche schon mit einer starren Kruste versehen sind; dafs die Losreifsung explosionsartig zu denken ist; dafs man die Kügelchen der Chondrite ebenfalls als Zertrümmerungsmaterial festen Gesteins aufzufassen habe, da ihre innere Structur nicht mit der äufseren Abrundung übereinstimmt. Es würden sich demnach diese Kügelchen ähnlich verhalten, wie unter den irdischen Gesteinen beispielsweise die Trachytkugeln im Trachyttuff von Gleichenberg oder die Olivinkugeln (nicht Bomben) im Basalttuff von Kapfenstein, Steiermark. Dürfte man bei einer Parallele zwischen der bedeutenden Gröfse dieser irdischen Zerreibungskugeln und der mitunter mikroskopischen Kleinheit der Chondritkugeln „aus dieser Verschiedenheit auf die verschiedenen Dimensionen der Werkstätten schliefsen, so läge es nahe, für

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 71, 661; Jahrb. Min. 1875, 878.

die meteoritischen Tuffe unzählige, aber winzige vulcanische Spalten als Entstehungsorte anzunehmen.“ Dafs diese kosmischen Vulcanausbrüche etwa auch Lavenströme neben Zertrümmerungsmaterial geliefert hätten, dafür gewährt die Beschaffenheit der Meteoriten nicht den geringsten Anhalt. — St. Meunier (1) begleitet Tschermak's Arbeit mit Bemerkungen, meist Prioritätsaussprüche in Bezug auf eine Reihe von Beobachtungen enthaltend. Eine Anmerkung macht darauf aufmerksam, dafs der von Meunier (2) für einen Meteoritentypus eingeführte Name Bustit insofern falsch ist, als sich das angeblich von Busti stammende Exemplar, nach welchem Meunier den Typus fixirte, bei einem Vergleich mit einem ächten Bustisteine als falsch etiquettirt herausstellte.

F. Mohr (3) schreibt dagegen den *Meteoriten* eine Entstehung auf wässerigem Wege zu und stützt diese Behauptung namentlich auf den Wassergehalt; auf die Einbufse am specifischen Gewichte, den die Meteoriten durch Glühen erleiden; auf die noch grüne Farbe des Olivins, der beim Glühen sich schwärzt; auf den gelegentlichen Gehalt an Kohlenwasserstoffen; auf das Fehlen chemisch gebundenen Kohlenstoffes, selbst dann, wenn die Meteoriten Graphit enthalten; auf das isolirte Auftreten des Schreibersits und des Troilits, welche Körper nach einer Schmelzung durch die ganze Masse vertheilt sein müfsten. Wir entnehmen der Arbeit folgende analytische Belege :

An *Wasser* enthält Parnallee, Indien, 1·149 Proc., Stannern 0·285, Mezö-Madaras 0·995, L'Aigle 1·480, Pultusk 0·866, Agen, Lot et Garonne, 0·667, Salès, Rhône, 0·601 Proc.

Specifisches Gewicht vor und *nach* dem Glühen : Agen vorher : 3·521, nachher : 3·381 ; Salis vorher : 3·589, nachher : 3·412 ; Pultusk vorher : 3·556, nachher : 3·512. Stannern zeigte *keine* Abnahme.

Das *Fehlen chemisch-gebundenen Kohlenstoffs* wurde dadurch nachgewiesen, dafs Mohr mit dem Meteoreisen Wasserstoff entwickelte, ihn entschwefelte und in einem Ballon, der mit kohlensäurefreier Luft gefüllt war, über Barytwasser verbrannte. Bei allen Proben trat keine Trübung ein, bei Controlversuchen mit Gufseisen sehr reichliche.

(1) Compt. rend. 81, 1278. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1234. — (3) Ann. Chem. 179, 257.

Die Proben wurden gleichzeitig zur Bestimmung des Gehalts an *Nickel* und an *Schreibersit* benutzt und ergaben :

1. Zacatecas, 2. Bohumilitz, 3. Arva, 4. Agram, 5. Misteca, Mexico, 6. Braunau, 7. Cap der guten Hoffnung, 8. Bahia, 9. Schwetz a. d. Weichsel, 10. Durango.

	1.	2.	3.	4.	5.
Schreibersit	3·67	4·74	n. best.	2·1	2·56
Nickel	5·325	5·3244	5·17	8·17	7·67.
	6.	7.	8.	9.	10.
Schreibersit	3·65	Spur	4·84	4·12	2·9
Nickel	5·089	14·09	7·97	4·424	4·36.

Endlich giebt Mohr folgende Analyse des Eisens von *Toluca :*
87·371 Proc Fe, 0·630 FeS, 11·262 Ni, 0·737 Schreibersit.

J. L. Smith (1) erhielt bei dem Ausziehen des graphitischen Gemengtheils im Meteoreisen von Sevier County, Tennessee, nadelförmige Krystalle, welche Er mit den von E. H. Roscoe (2) in dem Meteoriten von Alais gefundenen für identisch hält und mit dem Namen *Celestialit* belegt. Im Gegensatz zu Roscoe hält Er den Gehalt an S neben C und H nicht für bloſse Beimengung, sondern für wesentlichen Bestandtheil. Die aus dem Meteoriten von Alais gewonnenen Krystalle schmelzen nach Smith bei 115° bis 120° und geben den Schwefel bei höherer Temperatur ab.

Derselbe (3) wiederholte, durch die Einsprüche St. Meunier's (4) veranlaſst, Seine Untersuchungen des *Troilits* mit sorgfältigst ausgewähltem Materiale. Dasselbe entstammte dem Meteoriten aus Sevier County. Die Formel FeS wird auf's Neue bestätigt. Meunier's Einwürfe, soweit sich dieselben auf den Umstand stützen, daſs Troilit eine Reihe von Reactionen nicht zeige, die man am künstlichen Schwefeleisen beobachte, weist Er unter Beiziehung von Beispielen mit dem Bemerken zurück, daſs eine so weit gehende Parallelisirung zwischen Kunst- und Naturproduct überhaupt unzulässig sei. Zur Controle analysirte Er einen *Magnetkies* von Elizabethtown, Canada.

(1) Compt. rend. 81, 1055. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 907. — (3) Compt. rend. 81, 976. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1341.

	Fe	S	X[1])	Summe	Spec. Gew.
Trollit (gef.)	63·80	36·48	—	100·08	4·812
	63·48	36·21	—	99·69	
FeS (ber.)	63·64	36·36	—	100	—
Magnetkies (gef.)	59·88	39·24	1·01	100·13	4·642
Fe_7S_8	60·50	39·50	—	100	—

1) Unlösliches. — Im Trollit aufserdem 1·5 Prom. Ni und Co.

Derselbe (1) beobachtete ferner, dafs alles aus Meteoreisen gewonnene *Eisenoxyd* magnetisch ist, selbst dann, wenn es nur einer sehr schwachen Rothgluth ausgesetzt wurde. Experimente, welche Er zur Klarstellung dieser auffallenden Thatsache anstellte, führten zu dem Resultate, dafs meteorisches Eisen diese Eigenschaften verliere, wenn es vollkommen befreit war von Nickel- und Kobaltspuren, während solche Spuren auch dem aus tellurischem Eisen dargestellten Oxyde die Eigenschaft des Magnetismus ertheilten.

Zwischen Chapelas (2), J. Vinot (3), F. Carré (4), A. Lemoine (4), de Kerikuff (4), Lecoq de Boisbaudran (4), Dumay (5) und M. de Brettes (6) entspinnt sich eine Debatte über die Natur einer am Abend des 10. Februar an mehreren Orten Frankreichs beobachteten meteorartigen Erscheinung. Es handelt sich vermuthlich um einen bei der Insel *Oléron*, Busen von Biscaya, ins Meer gefallenen *Meteoriten.*

R. v. Drasche (7) beschreibt Dünnschliffe des für Wien erworbenen *Meteoriten* von Lancé (8). In einer tuffartigen Masse liegen viele Olivin- und einige Bronzitkrystalle, so wie zahlreiche Kugeln, die theils aus Olivin-, theils aus Bronzitaggregaten bestehen. An metallischen Verbindungen sind Eisen, Magnetkies (kein Troïlit) und Chromeisen (9) nachweisbar.

(1) Compt. rend. 80, 301. — (2) Compt. rend. 80, 444 und 541. — (3) Compt. rend. 80, 503 u. 575. — (4) Compt. rend. 80, 575. — (5) Compt. rend. 80, 683. — (6) Compt. rend. 80, 684. — (7) Min. Mitth. 1875, 1; Jahrb. Min. 1875, 652. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1195; f. 1874, 1344. — (9) Die Angabe von Eisenkies beruht wohl auf einem Druckfehler. Der Referent.

Nach Daubrée (1) fiel, von einer starken Detonation begleitet, ein *Meteorit* am 12. Mai (30. April alten Styls) 1874 im Dorfe *Sevruckow,* Bezirk Bjelgorod, Gouvernement Kursk, Rufsland und schlug in einem Gemüsegarten ein 50 cm weites und 1 m tiefes Loch in die Erde. Der Stein ist 98 kg schwer, zeigt auf mattschwarzem Bruche mit grauen Flecken Nickeleisen und Troïlit. Die Schmelzrinde hängt dem Steine nur lose an und springt durch leichten Stofs ab. Darunter zeigen sich vorspringende Partien metallischen Eisens. Mit Säuren behandelt entwickelt der Stein Schwefelwasserstoff und zeigt zersetzliche und unzersetzliche Silicate. Am nächsten verwandt ist der Meteorit dem von Tadjera bei Setif, Algerien (2).

A. Goebel (3) bespricht die namentlich von de Chancourtois (4) geäufserten Zweifel an der meteorischen Natur des *Pallaseisens.* Letzterer hatte, auf bestimmten Stellen des Pallas'schen Reiseberichts fufsend, eine Parallele mit dem Ovifakeisen gezogen und schrieb beiden ein gangförmiges Vorkommen zu. Goebel widerlegt diese Auffassung durch kritische Sichtung der älteren Berichte, durch die Resultate einer Reise nach dem Fundort, wohin ein Bergbeamter seitens der Petersburger Academie gesandt wurde, und durch einen Vergleich mit den übrigen Pallasiten.

N. R. Leonard (5) beschreibt einen *Meteoritenfall,* der sich am 12. Februar 1875 Abends $10^{1}/_{2}$ Uhr östlich von *Marengo, Iowa County,* Iowa, ereignete. Das Meteor, welches die Steine lieferte, wurde in Nordmissouri und Südiowa über einen Raum von 640 zu 400 km beobachtet; Leonard bestimmt seinen Lauf und schätzt die Geschwindigkeit auf 16 km in der Secunde im Maximum, auf 5 km im Minimum. Die Steine breiteten sich über eine Fläche von 11 km Länge und 6 km

(1) Compt. rend. 81, 661. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1046; f. 1869, 1300. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. 20, 100. — (4) Bull. soc. géol. de France 29, 177 u. 210. — (5) Sill. Am. J. [3] 10, 357; vgl. die Notizen von G. Tschermak in Min. Mitth. 1875, 209; von Daubrée und G. Hinrichs in Compt. rend. 80, 1175.

Breite aus, waren im Einzelnen 30 g bis 37 kg schwer und lieferten ein Gesammtgewicht von mindestens 250 kg, wobei bemerkt werden mufs, dafs, da das Territorium theilweise bewaldet ist und aufserdem an einigen Orten von Ueberschwemmungen heimgesucht, sich die Funde noch mehren dürften. Ueber die Verbreitung und gegenseitige Lage der gefundenen Steine giebt ein der Arbeit beigelegtes Kärtchen Auskunft. Die Steine sind theils gänzlich, theils nur stellenweise von einer Schmelzrinde überzogen; im letzteren Falle ist das von einem Ueberzug freie Stück wie angeraucht. Dafs die Steine warm waren, als sie niederfielen, bewies gleich der erste Fund. Der betreffende Stein lag auf Schnee und war an denselben festgefroren. Da die Lufttemperatur eine sehr niedrige war, so mufste die Eigenwärme des Steines den Schnee oberflächlich geschmolzen haben. J. L. Smith (1) analysirte einen Stein. Er fand das specifische Gewicht = 3·57, den Stein aus 12·54 Proc. Nickeleisen (A), 5·82 Troïlit und 81·64 Silicaten bestehend, von letzteren 54·15 Proc. löslich (eisenreichen Olivin, B) und 45·85 Proc. in Säuren unlöslich (Pyroxen, C).

	Fe	Ni	Co	Cu	S	P
A.	89·04	10·34	0·58	Spur		

	SiO_2	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	Li_2O	Al_2O_3
B.	35·61	27·20	33·45	1·45	Spur		0·71
C.	55·02	27·41	13·12	2·01	Spur		0·84

A. W. Wright (2) untersuchte die *Gase* dieser *Meteorsteine*, indem Er das aus 4 cbcm dargestellte Pulver langsam stärker und stärker erhitzte und die mit einer Sprengel'schen Pumpe entzogenen Gase portionsweise analysirte.

A. bei 100°; B. bei 250°; C. Temperatur der Rothgluth nahe; D. schwache Rothgluth; E. volle Rothgluth.

(1) Sill. Am. J. [3] 10, 362; Compt. rend. 80, 1451. — (2) Vorläufige Mittheilung : Sill. Am. J. [3] 9, 459; ausführlicher : Sill. Am. J. [3] 10, 44; N. Arch. ph. nat. 54, 188.

	A.	B.	C.	D.	E.
CO_2	95·46	92·32	42·27	35·82	5·56
CO	Spur?	1·82	5·11	0·49	—
H	4·54	5·86	48·06	58·51	87·53
N	—	—	4·56	5·18	6·91.

Die Abwesenheit von Schwefel, Chlor und Kohlenwasserstoffen wurde ausdrücklich constatirt. Das Spectrum der Gase zeigte namentlich die grüne Kohlenstofflinie besonders glänzend; eine Erscheinung, welche an das Spectrum gewisser Kometen erinnert. — Derselbe (1) untersuchte ferner die *Gase* der Meteoreisen von Texas, Tazewell County und Arva spectroskopisch. Die Proben ergaben 4·75, 4·69 und 44 mal ihr eigenes Volumen an Gasen, obgleich nur bei dem letzten eine bis zur schwachen Rothgluth gesteigerte Temperatur beim Austreiben der Gase angewandt wurde. Die Linien für H, CO und CO_2 boten nichts Abnormes dar, dagegen zeigten die Sauerstoff- und Stickstofflinien Abweichungen in der relativen Intensität und in der Lage im Spectrum. Es liefs sich experimentell nachweisen, dafs an diesen Aenderungen die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff die Schuld trage, dafs also nicht an ein Auftreten unbekannter Elemente unter den meteorischen Gasen gedacht werden darf. Es decken sich nach Wright drei der secundär entstehenden Linien mit solchen des Sonnenspectrums, wonach auch diese als Sauerstoff- und Stickstofflinien bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff gedeutet werden müssen. Die Resultate Seiner Arbeiten fafst Er in die Sätze zusammen : 1) Die Steinmeteoriten unterscheiden sich dadurch wesentlich von dem Meteoreisen, dafs sie vorwaltend Kohlenoxyde anstatt Wasserstoff enthalten; 2) die Kohlensäure wird bei niedrigerer Temperatur reichlicher als bei höherer entwickelt und sie reicht hin, um das Wasserstoffspectrum zu maskiren; 3) ein grofser Meteorit oder ein Haufwerk kleiner Steine als Kern eines Kometen gedacht, enthält genug Gas um den Kometenschweif hervorzurufen, indem es sich unter dem Einflusse der Sonnenwärme

(1) Sill. Am. J. [3] **9**, 294; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 336.

entwickelt und durch Reflection des Sonnenlichts oder durch Eigenlicht (wie das Gas in einer Geifsler'schen Röhre) leuchtend wird; 4) das Spectrum der aus Meteoriten gewonnenen Gase ist identisch mit demjenigen mehrerer Kometen. J. W. Mallet (1) bezweifelt die allgemeine Gültigkeit des ersten Satzes; Delafontaine (2) begleitet Seine Uebersetzung der Wright'schen Arbeit mit einer Reihe von Einwürfen namentlich gegen die Kometenhypothese Wright's.

J. L. Smith (3) beschreibt einen *Meteoritenfall*, der sich am 14. Mai 1874 zu *Castralia*, Nash County, Nordcarolina, ereignete und mindestens ein Dutzend Steine lieferte, von denen jedoch nur drei (zu 5·5, 1·0 und 0·8 kg), über einen Raum von 80 qkm verbreitet, gefunden wurden. Die Steine sind theilweise mit einer Schmelzkruste überzogen, welche sich an einzelnen Stellen als Ausfüllung kleiner Spalten bis 5 mm tief in das Innere zieht. Eine Probe enthielt 84·79 Proc. Silicate und 15·21 Proc. Nickeleisen. Von den Silicaten waren 52·98 Proc. zersetzlich, 47·02 Proc. unzersetzlich, des Nähern zusammengesetzt aus :

	SiO_2	FeO	MgO	Al_2O_3	X[1])	S	Summe
Zersetzlich	38·01	17·51	41·27	0·46	—	1·01	98·26
Unzersetzlich	52·61	13·21	27·31	4·80	1·38	—	99·31.

[1]) Na_2O mit Spuren von K_2O und Li_2O.

Spec. Gew. = 3·601.

Diese Analysen werden von Smith auf Bronzit, sehr wenig Enstatit und Olivin gedeutet. Das Nickeleisen enthielt neben 92·12 Proc. Fe 6·20 Proc. Ni und 0·41 Co.

Derselbe (4) bespricht ferner ein *Meteoreisen*, welches, obgleich schon am 1. August 1835 bei *Charlotte*, Dickson County, Tennessee, gefallen, bis jetzt nicht untersucht worden war. Es gehört zu den wenigen *Eisen*meteoriten, deren Fallzeit bekannt ist und schlug zur Tageszeit im Beisein von Augenzeugen

(1) Sill. Am. J. [3] **10**, 206. — (2) N. Arch. ph. nat. **54**, 188. — (3) Compt. rend. **80**, 1451; Sill. Am. J. [3] **10**, 147. — (4) Chem. News **32**, 221; Sill. Am. J. [3] **10**, 349; Compt. rend. **81**, 84.

unter einem schiefen Winkel in die Wurzeln einer Eiche. Auffallend ist die Frische und der Glanz der Oberfläche des Eisens; selbst ein monatelanges Liegen in den Dämpfen des Laboratoriums griff dasselbe nicht an. Die Glätte der Oberfläche, wie sie dem unbewaffneten Auge erscheint, weicht unter der Loupe einer maschigen Structur, welche durch kleine, vermittelst eines Materials von halbgeschmolzenem Aussehen verkittete Blättchen hervorgerufen wird. Dieselben schneiden sich sehr regelmäfsig unter 60° und stellen auf der Oberfläche Dreiecke, in der Masse Oktaëder dar. Die Widmanstätten'schen Figuren lassen sich besonders schön darstellen, daneben die von J. L. Smith (1) zuerst beschriebenen Lapham'schen. Das Eisen ist etwas porös, scheint keinen Schreibersit zu enthalten, enthält auffallend wenig Phosphor und keinen Schwefel. Die Analyse ergab :

Fe	Ni	Co	Cu	Spec. Gew.
91·15	8·01	0·72	0·06	7·717.

W. Wright untersuchte die *Gase*, von denen 1 Volumen Eisen in der Rothgluth 2·2 Volumina gab, und fand 71·04 Proc. H, 15·03 CO und 13·03 CO_2, von N höchstens eine Spur.

G. Tschermak (2) publicirt eine kurze Notiz über einen nach Wien gelangten, 198 kg schweren *Meteoreisenblock* aus der Wüste Bolson de Mapini bei Santa Rosa, Mexico.

Domeyko (3) beschreibt zwei neu entdeckte *Meteoriten* aus der Wüste *Atacama*. Der erste wiegt 2·550 kg und wurde nahe bei *Cachiyuyal,* etwa 90 km von der Küste entfernt, gefunden. Er ist theilweise mit einer schwarzen Kruste bedeckt, oberflächlich läfst er Furchen, im Innern Spalten und Hohlräume erkennen. Nach Daubrée (4) zeigen die Aetzfiguren nicht die Regelmäfsigkeit der Widmanstätten'schen, sondern scharfe Curven und Punkte. Ein zweiter Meteorit von bedeutendem Umfange wurde nahe der Bucht von *Mejillones,* an der bolivischen Küste der Wüste, unter 23° südlicher Breite entdeckt. Domeyko

(1) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1303. — (2) Min. Mitth. 1875, 309. — (3) Compt. rend. 81, 597. — (4) Compt. rend. 81, 600.

konnte ein Fragment untersuchen und fand das Eisen leicht schmiedbar. Beim Anätzen entstehen nach Daubrée (1) moiréähnliche Zeichnungen.

A. Eisen von *Cachiyuyal*. — B. Eisen von *Mejillones*.

	A.	B.
Eisen	93·72	95·4
Nickel	4·81	3·8
Kobalt	0·89	0·1
Schreibersit	0·40	0·9
Erdige Bestandtheile	0·50	—

Der Schreibersit in A. bestand aus 0·20 Fe, 0·12 Ni und 0·085 P, in B. in 100 Theilen aus 8 Proc. P, 36 Proc. Fe, 44 Proc. Ni (in Summe = 88. Der Referent); die erdigen Bestandtheile in A. enthalten 0·20 SiO_2 und 0·30 MgO und CaO.

Bei dieser Gelegenheit stellt Domeyko die älteren Funde meteorischen Eisens aus der Wüste Atacama zusammen : 1. Das unter dem Namen *Atacama*eisen bekannte, dessen näherer Fundort *Imilac* heifst. Es wurde in vielen Fragmenten von 2 oder 3 dcg bis 30 und 40 kg Schwere gefunden. Dieses Zerschellen in Fragmente dürfte nach Daubrée mit den Sprüngen zusammenhängen, welche das Eisen durchziehen und dasselbe weniger haltbar machen, als man bei oberflächiger Untersuchung glauben sollte. 2. Der sogenannte Meteorit von *Chaco*, dessen richtiger Fundort die *Quebrada* (Schlucht) von *Vaca Muerta*, gegen 90 km von der kleinen Bucht Huanilla oder Guanilla, 25⁰ südlich, ist. Die bekannten Fragmente, die mitunter mehr denn 25 kg schwer sind, mögen ein Gesammtgewicht von 200 kg erreichen. 3. Das Eisen von *Rio Juncal* (2). 4. und 5. Die oben beschriebenen Meteoriten (3).

(1) Compt. rend. 81, 600. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1045. — (3) Hierzu käme das von Tschermak (vgl. Jahresber. f. 1871, 1243) beschriebene. Der Referent.

Berichtigungen.

Im Jahresber. f. 1856

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 585 Zeile 7 v. u. lies 98° statt 97°.
„ 621 „ 6 v. o. „ 365° „ 265°.

Im Jahresber. f. 1858

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 334 Z. 15 v. o. lies H_5 statt H_8.
„ „ „ 20 v. o. „ H_5 „ H_8.
„ 335 „ 8 v. o. „ 200° „ 260°.
„ „ „ 10 v. u. lies 10 HO statt 20 HO.

Im Jahresber. f. 1859

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 389 Z. 9 v. u. lies H_{20} statt H_{22}.
„ 462 „ 1 v. u. lies 465 statt 165.

Im Jahresber. f. 1860

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 305 Z. 13 v. u. lies 1,170 statt 1,70.

Im Jahresber. f. 1861

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S 352 Z. 15 v. o. lies O_{10} statt O_{12}.
„ „ „ 3 v. u. lies 177 statt 117.
„ 383 „ 15 v. u. lies O_4 statt O_2.
„ 426 Z. 15 v. o. lies H_6 statt H_{12}.
„ 472 „ 12 v. o. lies H_2 statt H.
„ 548 „ 7 v. u. lies O_6 statt O_4.
„ 635 „ 7 v. o. ist in der Formel ein N einzuschalten.
„ 682 Z. 1 v. u. lies 567 statt 586.
„ 690 Z. 5 v. u. lies 4 aq. statt 8 aq.

Im Jahresber. f. 1862

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 270 Z. 5 v. o. lies H_4 statt H_6.

Im Jahresber. f. 1863

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 422 Z. 8 v. u. lies H_{20} statt H_{19}.
„ „ „ 7 v. u. ist ein H zu streichen.

Im Jahresber. f. 1864

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 415 Z. 18 v. u. lies $(C_6H_5)_2$ statt (C_6H_5).
S. 486 Z. 13 v. u. lies 2 (C_2H_6O) statt 2 (C_2H_5O).
S. 521 Z. 11 v. u. lies 89° statt 80°.

Im Jahresber. f. 1865

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 348 Z. 4 v. o. lies C_2H_3 .... statt C_2H_2.
„ 411 Z. 5. v. u. lies 524 statt 624.
„ 414 Z. 20 v. u. lies 1 Th. Essigsäure statt 2 Th.
„ 461 Z. 14 v. u. lies Zinkäthyl statt Zinkmethyl.
„ 496 Z. 14 v. u. lies H_2 statt H_4.
„ 579 Z. 6 v. o. lies grüner statt grauer.
„ 609 Z. 12 v. o. lies H_{17} statt H_{27}.
„ 654 Z. 12 v. u. lies $C_{18}H_{25}N_5O_8$ statt $C_{18}H_{22}N_5O_8$.

Im Jahresber. f. 1866

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 386 Z. 16 v. o. lies Säulen statt Säuren.
S. 428 Z. 2 v. o. lies 2 $[CNH(C_5H_{10})O]$ statt 2 $[CN(C_5H_{10})O]$.
S. 446 Z. 1 v. u. lies $C_6H_4K_2S_2O_7$ statt $C_6H_4K_2S_4O_7$.
S. 456 Z. 1 v. u. ist das Citat auf Seite 457 zu übertragen.
„ 487 Z. 4 v. o. lies 117° statt 170°.
„ 508 Z. 4 v. o. lies zur statt zur.
„ 535 Z. 7 v. u. (im Citat) lies 252 statt 249.
S. 629 Z. 9 v. u. lies 160° statt 180°.
„ 680 Z. 13 v. u. lies $2 H_2O$ statt 2 HO.
„ 678 Z. 4 v. u. lies 590 statt 490.

Register zu den Jahresberichten f. 1857 bis 1866

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 253 rechts Z. 11 v. o. einzuschalten: **12**, 132.
S. 263 rechts Z. 22 v. o. lies 442 statt 742.
S. 291 links Z. 21 v. o. lies **12**, 549 statt **14**, 549.
S. 358 rechts Z. 13 v. u. lies **18**, 396 statt **19**, 396.
S. 404 links Z. 25 v. o. lies **16**, 228 statt **16**, 288.
S. 468 links Z. 23 v. o. lies **11**, 88 statt **11**, 58.
S. 531 rechts Z. 8 v. u. lies **16**, 551 statt **16**, 581.
S. 540 Z. 14 v. o. lies 752 7 u. l. statt 752 7 u. r.
S. 541 Z. 22 v. u. lies 1156 statt 1126.
„ 543 Z. 4 v. o. lies 7 o. l. statt 7 o. r.

Im Jahresber. f. 1867

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 362 Z. 13 v. u. lies 167° statt 160°.
„ 510 Z. 6 v. o. lies 256° statt 250°.
„ 518 Z. 15 u. 16 v. o. sind die Zahlen 1428 u. 902,5 verwechselt.
S. 540 Z. 14 v. u. lies Salpetersäure statt Schwefelsäure.
S. 584 Z. 7 v. u. lies 135° statt 153°.
S. 605 Z. 6 v. u. lies 0,823 statt 0,323.
S. 638 Z. 1 v. u. lies flüchtige statt flüssige.
S. 682 Z. 19 v. u. lies Sulfotoluolchlorür statt Sulfotoluylenäthylen.
S. 723 Z. 3 v. u. im Citat lies 73 statt 173.
S. 530 ist das Digitalin fälschlich bei den Basen abgehandelt.

Im Jahresber. f. 1868

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 370 Z. 12 v. o. lies $(C_9H_9O_2)_2Ca$ statt $(C_9H_9O_2)Ca$.
S. 375 Z. 8 v. o. ist der Formel: H_2O hinzuzufügen.
S. 579 Z. 13 v. o. lies thiobenzoës. Kali statt Thiobenzoësäureanhydrid.
S. 655 Z. 9 v. o. lies $\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ statt $\left.\begin{matrix}CS\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.
S. 686 Z. 2 v. u. lies 1868 statt 1863.

Im Jahresber. f. 1869

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 392 Z. 5 v. u. lies $C_6H_5HgO_2H$ statt C_6H_5HgOH.
S. 398 Z. 2 v. o. lies 251 bis 252° statt 151 bis 152°.
S. 413 Z. 7 v. o. lies C_6H_5.... statt C_6H_4...
S. 424 Z. 1 v. u. lies 1870 statt 1869.
S. 509 Z. 18 v. u. lies C_6H_3... statt C_6H_4...
S. 521 Z. 13 v. o. ist (1) zu streichen.
S. 555 Z. 7 v. u. lies $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca$ statt $(C_7H_3Cl_2O_2)Ca$.
S. 579 ist das Marginal: „Mellithsäure" zu streichen.
S. 581 Z. 11 v. u. lies $C_6H_4(NO_2)C_2$... statt $C_6H_4(NH_2)C_2$...
S. 588 Z. 6 v. u. lies $C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_4$ statt $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_4$.
S. 607 Z. 10 v. u. lies $C_{23}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{18}N_2O_4$ statt $C_{23}H_{18}N_2O_2 + H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{14}O_2N_2$.
S. 651 Z. 2 v. u. lies 694 statt 574.
„ 655 Z. 8 v. u. lies salzs. statt salpeters.
S. 689 Z. 2 v. u. lies 1870, 216 statt 1869, 216.
S. 702 Z. 10 v. u. lies $C_9H_5N_5O_6$ statt $C_9H_5N_5O_6$.
S. 712 Z. 4 v. u. lies 704 statt 669.

Im Jahresber. f. 1870

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 145 Z. 1 v. u. ist hinzuzufügen f. 1858, 768.
S. 419 Z. 8 v. u. lies Brom statt Chlor.
„ 488 Z. 13 v. u. lies $C_2H_2 . 2(C_2H_3ClO_2)$ statt $C_2H_4 + C_2H_3ClO_2$.
S. 499 Z. 1 v. u. lies 709 statt 109.
„ 506 Z. 7 v. u. lies Trimethylcarbinol Jodmethylcarbinol.
S. 660 Z. 13 v. u. lies $+ \frac{1}{2}H_2O$ statt $+ H_2O$.
S. 697 Z. 5 v. o. lies 21° statt 216°.
„ 718 Z. 2 v. u. lies Nadeln statt Blättchen.
„ 764 Z. 17 v. u. lies N_2 statt N.
„ 765 Z. 7 v. o. lies (2) statt (1) und Z. 10 v. o. lies (1) statt (2).
„ 778 Z. 8 und 20 v. u. lies Naphtyldiamin statt Naphtylamin.

S. 774 Z. 4 v. o. lies Naphtyldiamin statt Naphtylamin.

S. 808 Z. 3 v. o. lies 0·847 statt 0·447.

S. 859 Z. 13 v. u. lies Erlenroth statt Erlenholz.

S. 861 in der zweiten Gleichung lies $C_{16}H_{25}N$ . . . statt $C_{16}H_{15}N$ . . .

S. 869 Z. 6. v. u. lies C_4H_4O statt $C_4H_4O_4$.

S. 1477 rechts Z. 20 v. u. lies 638 statt 538.

S. 1478 rechts Z. 6 v. o. lies 790 statt 890.

Im Jahresber. f. 1871

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 2 Z. 13 v. o. lies Tschermak statt Tschermark.

S. 236 Z. 12 v. u. ist das M. zu streichen.

S. 394 Z. 12 v. u. lies $(SO_2 . C_6H_5)_2$ statt $(SO_2 . C_6H_5)$.

S. 394 Z. 14 v. u. lies $(SBr_2 . C_6H_5)_2$ statt $(SBr_2 . C_6H_5)$.

S. 509 Z. 15 v. u. lies $\left\langle \begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix} \right.$ statt $\left\langle \begin{matrix} OC_2H_5O \\ OC_2H_5O \end{matrix} \right.$.

S. 516 Z. 10 v. o. lies 69^0 statt 60^0.

S. 525 Z. 12 v. o. lies 212^0 statt 112^0.

S. 553 Z. 10 v. u. lies 15^0 statt 150^0.

S. 570 Z. 14 v. u. lies Isobutyläther statt Aethyläther.

S. 596 Z. 12 v. u. lies $C_6H_{10}O_2$ statt $C_6H_{16}O_2$.

S. 606 Z. 10 v. u. lies 239^0 statt 230^0.

S. 703 Z. 15 v. u. lies $\left(\begin{matrix} (C_6H_4NH_2)_2 \\ (C_6H_3NH_2)_2 \end{matrix}\right)$ statt $(C_6H_4NH_2)_4$.

S. 709 Z. 3 v. o. lies 40 Th. Vitriolöl und 50 Th. rauchende Salpetersäure statt 40 Th. Vitriolöl.

S. 744 Z. 16 v. o. lies $C_4H_5N_5O_5$ statt $C_4H_5H_5O_5$.

S. 969 Z. 3 v. u. lies Zeitschr. anal. Chem. statt Zeitschr. Chem.

S. 1122 Z. 3 v. o. lies $C_{16}H_{10}O_6$ statt $C_{16}H_{12}O_6$.

S. 1122 Z. 15 v. o. lies 183 bis 188^0 statt 190^0.

Im Jahresber. f. 1872

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 225 Z. 14 v. o. ist die erste Gleichung durch jene auf S. 491 Z. 6 v. u. zu ersetzen.

S. 305 Z. 2 v. u. lies (2) statt (3) und Z. 3 v. u. (3) statt (2).

S. 568 Z. 16 u. 17 v. u. lies p- statt β-.

S. 570 Z. 11 und S. 571 Z. 12 v. o. lies Phenylessigsäure statt Phenylmilchsäure.

S. 643 ist die erste Zeile von oben unter die letzte Zeile derselben Seite zu setzen.

S. 738 Z. 6 v. o. lies spec. Gew. und 800 cbcm Wasser statt spec. Gew. in einem.

S. 745 Z. 8 v. o. lies (1) statt (3), Z. 12 v. o. lies (2) statt (1) und Z. 11 v. u. lies (3) statt (2).

S. 745 Z. 11 v. o. lies 204^0 statt 244^0

Im Jahresber. f. 1873

(nach Mittheilungen des Prof. Beilstein):

S. 369 Z. 1 v. u. ist 1871, 806 hinzuzufügen.

S. 448 Z. 12 v. u. lies $+ 3H_2O$ statt $+ H_2O$.

S. 565 Z. 3 v. o. und S. 301 Z. 15 v. o. lies Eltekoff statt Elketoff.

S. 333 Z. 1 v. o., S. 336 Z. 20 v. o., S. 1261 rechts Z. 25 v. o. und S. 1267 rechts Z. 13 v. u. lies Eltekoff statt Elketoff oder Jeltekow.

S. 665 Z. 12 v. u. lies 38·5 bis 39^0 statt 88·5 bis 89^0.

S. 703 Z. 12 v. o. und S. 1270 rechts Z. 1 v. u. lies Sesemann statt Lesemann.

S. 708 Z. 1 v. u. fehlt das Citat (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1873, 448.

S. 721 Z. 17 v. u. ist in der Formel . . ., $(CH_2Cl)N_2$, H_2O das N_2 zu streichen.

S. 734 Z. 4 v. u. (Formel) lies = $\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_6H_5CO)_2 \end{matrix} N$ statt = $\begin{matrix} C_6H_5 \\ 2(C_6H_5CO)_2 \end{matrix} N$.

S. 750 Z. 9 v. o. (Formel) lies = $NH \begin{matrix} CONH_2 \\ COSC_2H_5 \end{matrix}$ statt $N \begin{matrix} CO . NH_2 \\ CO . S . C_2H_5 \end{matrix}$.

S. 802 Z. 10 v. u. lies $C_{30}H_{24}N_2O$ statt $C_{30}H_{26}N_2O$.
S. 806 Z. 17 v. o. lies 2 ClH statt ClH.
S. 814 wird das Digitalin fälschlich bei den Basen abgehandelt.
S. 1301 Spalte 1 zwischen Z. 1 und 2 ist einzuschieben : Impulsion des Quecksilbers 126.

Im Jahresber. f. 1874 :

S. 301 Z. 7 v. u. statt Wasserstoffaufnahme lies Wasseraufnahme.
S. 301 Z. 13 v. o. statt Bileter lies Billeter.
S. 304 Z. 8 v. u. statt Braunstein lies Mangan.
S. 306 Z. 4 v. u. statt oxydirbar lies jodirbar.
S. 534 Z. 12 v. u. statt Michälis lies Michaelis.
S. 564 Z. 12 v. o. statt CH_2CO lies CH_3CO.
S. 581 Note (5) statt 58 lies 531.
„ 876 stehen die Digitalisstoffe fälschlich unter den Alkaloïden.

Im Jahresber. f. 1875 :

S. 34 Z. 15 v. o. statt Querout lies Guerout.
S. 59 Z. 1 v. u. statt L. Pfaundller lies L. Pfaundler.
S. 119 Z. 3 v. u. statt **156** lies **155**.
S. 157 Z. 6 v. o. statt Pollaci lies Pollacci.
S. 171 Z. 14 v. u. statt Benzoylamidoamisol lies Benzoylamidoanisol.
S. 184 Z. 7 v. o. statt Setschenoff lies Setschenow.
S. 190 Z. 5 v. o. statt Pollaci lies Pollacci.
S. 231 Z. 3 v. o. statt R. Heumann lies K. Heumann.
S. 250 Z. 1 v. o. statt mit Wasser in lies mit Wasser und Neutralisation der entstehenden Flüssigkeit durch kohlens. Baryum in.
S. 272 Z. 3 v. o. statt E. Wagner lies G. Wagner.
S. 272 Z. 4 v. o. statt Essigsäureanhydrid lies Acetaldehyd.
S. 285 Z. 11 v. u. statt $(CH_3)=C=C=(CH_3)_2$ lies $(CH_3)_2=C=C=(CH_3)_2$.
S. 378 Z. 14 bis 16 v. o. statt Ortho... lies Para...
S. 406 Z. 9 v. o. statt bei einer Temperatur von 50° behandelt lies von 50 Proc. erwärmt.
S. 406 Z. 17 v. o. statt bei 50° lies von 50 Proc.
S. 426 Anm. (2) statt Jahresber f. 1874, 179 lies Jahresber. f. 1874, 465.
S. 430 Z. 11 v. u. statt Dinitroresorcinammoniak lies Dinitroresorcinammonium.
S. 434 Z. 10 v. o. statt $C_{10}H_{13}.NO_2$ lies $C_{10}H_{13}NO_2$.
S. 436 Z. 12 v. u. statt $C_{10}N_{18}O_2$ lies $C_{10}H_{18}O_2$.
S. 440 Z. 15 v. o. statt Eugenollösung lies Bromlösung.
S. 455 Z. 6 v. o. statt 119° lies 191°.
S. 457 Marginaltitel statt Rufigallussäure lies Rufigallussäure.
S. 461 Z. 7 v. u. statt ressp. lies resp.
S. 512 Z. 4 v. u. statt Methyljodid lies Aethyljodid.
S. 658 Z. 11 v. o. statt Lubavin lies Lubawin.
S. 661 Z. 9 v. o. statt Philipps lies Phillips.
S. 686 Z. 1 v. u. statt Hydroxylamin lies Hydroxylamin.
S. 701 Z. 2 v. o. statt $[C_6Cl_3$ . . . lies $[C_6H_3$ . . .
S. 717 Z. 6 v. u. statt $(CH_4N_2S)C_2H_5J$ lies $(CH_4N_2S)_2C_2H_5J$.
S. 721 Marginaltitel statt Aethylendisulfoharnstoff lies Aethylphenylsulfoharnstoff.
S. 734 Marginaltitel statt Triäthylglycol lies Triäthylglycocoll.
S. 745 Note (3) statt 1873, 672 lies 1874, 700.
S. 776 steht das Digitalin fälschlich bei den Alkaloïden.
S. 841 Z. 13 v. u. statt Buttlerew lies Butlerow.
S. 921 Z. 5. v. o. statt Morel lies Morrell.
S. 972 Marginaltitel statt Kohlenwasserstoffen lies Kohlenwasserstoffe.
S. 1051 Z. 18 v. o. statt Schwefelkohlenindustrie lies Schwefelkohlenstoffindustrie.
S. 1076 Z. 13 v. o. statt L. Champion lies P. Champion.
S. 1147 lies statt 1047.



Autorenregister.



Sachregister.

Aeq.	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	„	Analyse.	Prüf.	„	Prüfung.
Anw.	„	Anwendung.	Pseudom.	„	Pseudomorphose.
Atomw.	„	Atomwärme.	Scheid.	„	Scheidung.
Best.	„	Bestimmung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Bestandth.	„	Bestandtheil.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Bild.	„	Bildung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
chem.	„	chemisch.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. V.	„	specifisches Volum.
Dampfd.	„	Dampfdichte.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	therm.	„	thermisch.
Eig.	„	Eigenschaften.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Erf.	„	Erfindung.	Unters.	„	Untersuchung.
Erk.	„	Erkennung.	Verb.	„	Verbindung.
Erstp.	„	Erstarrungspunkt.	Verh.	„	Verhalten.
Gewg.	„	Gewinnung.	volumetr.	„	volumetrisch.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Wirk.	„	Wirkung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.	Zus.	„	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Druck von Wilhelm Keller in Gieſsen.

